

Struktur und Bindung in oktaedrischen
Chloro- und Fluoro-Komplexen 3- und
2-wertiger Ü-Me -Ionen -
spektroskopische und magnetische
Untersuchungen an Ti^{3+} , V^{3+} , Cr^{3+} ,
 Mo^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} sowie Cr^{2+} .

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr.rer.nat.)

Vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

PETER KÖHLER
aus Bad Schwalbach

Marburg/Lahn 1976

Druck: Mauersberger, Marburg

Struktur und Bindung in oktaedrischen
Chloro- und Fluoro-Komplexen 3- und
2-wertiger Ü-Me-Ionen -

spektroskopische und magnetische
Untersuchungen an Ti^{3+} , V^{3+} , Cr^{3+} ,
 Mo^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} sowie Cr^{2+} .

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr.rer.nat.)

Vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

PETER KÖHLER
aus Bad Schwalbach

Marburg/Lahn 1976

Druck: Mauersberger, Marburg



Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität
Marburg/Lahn als Dissertation angenommen

am: 25. Oktober 1976

Tag der mündlichen Prüfung: 3. November 1976

Berichterstatter: Prof. Dr. D. Reinen

Mitberichterstatter: Prof. Dr. D. Babel

Herrn Prof. Dr. D. Reinen,

der diese Arbeit stets unterstützte und förderte, habe ich für die vielen Anregungen und ausführlichen Diskussionen sehr zu danken.

Für die hilfreiche Unterstützung aller Kollegen danke ich an den jeweiligen Stellen dieser Arbeit.

Struktur und Bindung in oktaedrischen Chloro- und Fluoro-Komplexen 3- und 2-wertiger $\ddot{U}$ -Me-Ionen - spektroskopische und magnetische Untersuchungen an Ti^{3+} , V^{3+} , Cr^{3+} , Mo^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} sowie Cr^{2+} .

I	EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	1
II	STRUKTUREN DER CHLORO- UND FLUORO-VERBINDUNGEN DES Ti^{3+} , V^{3+} , Cr^{3+} , Mo^{3+} und Fe^{3+} .	4
1.	<u>Chloro-Komplexe</u>	
1.1.	$\ddot{U}Cl_3$ -Verbindungen ($\ddot{U}^{III} = Ti, V, Cr \text{ und } Fe$)	4
1.2.	Hexagonale $A_2\ddot{U}_2Cl_9$ -Verbindungen ($A^I = K, Rb, Cs$)	5
1.3.	Kubische Elpasolithe $A_2B\ddot{U}^{III}Cl_6$	7
1.4.	Hexagonale Varianten der Elpasolith-Struktur	10
1.5.	$A\ddot{U}Cl_4$ -Verbindungen	10
2.	<u>Fluoro-Komplexe</u>	13
2.1.	$\ddot{U}F_3$ -Verbindungen ($\ddot{U}^{III} = Ti, V, Cr, Fe \text{ und } Co$)	13
2.2.	Kubische Elpasolithe $A_2B\ddot{U}F_6$	13
2.3.	Hexagonale Varianten der Elpasolith-Struktur	14
2.4.	$A\ddot{U}F_4$ -Verbindungen	15
III	SPEKTROSKOPISCHE UND MAGNETISCHE UNTERSUCHUNGEN AN CHLORO- UND FLUORO-VERBINDUNGEN DES Ti^{3+} , V^{3+} , Cr^{3+} , Mo^{3+} , Fe^{3+} und Co^{3+} .	19
1.	<u>Ligandenfeldspektroskopie</u>	19
1.1.	Ti -III-Verbindungen ($3d^1$)	19
1.2.	V -III-Verbindungen ($3d^2$)	28
1.3.	Cr -III-Verbindungen ($3d^3$)	52
1.4.	Mo -III-Verbindungen ($4d^3$)	76
1.5.	Fe -III-Verbindungen ($3d^5$)	80
1.6.	Co -III-Verbindungen ($3d^6$)	99
1.7.	Vergleich und Diskussion der LF-Parameter	102
2.	<u>ESR-Spektroskopie und magnetische Untersuchungen</u>	105
2.1.	Allgemeine Bemerkungen	105

	Seite
2.2. Ti-III-Verbindungen	105
2.2.1. ESR-Spektroskopie	105
2.2.2. Magnetische Messungen	118
2.3. V-III-Verbindungen	127
2.3.1. ESR-Spektroskopie	127
2.3.2. Magnetische Messungen	136
2.4. Cr-III- und Mo-III-Verbindungen	145
3. Mössbaueruntersuchungen an Fe-III-Verbindungen	148
4. <u>IR-Spektren</u>	149
4.1. Ti-III-Verbindungen	149
4.2. V-III-Verbindungen	151
IV DER JAHN-TELLER-EFFEKT DES Mn^{3+} - UND Cr^{2+} -IONS IN FLUOR- UND CHLORKOORDINATION.	153
1. Bemerkungen zum Jahn-Teller-Effekt von d^4 -Kationen	153
2. <u>Mn-III-Fluoride</u>	156
2.1. Allgemeine Bemerkungen	156
2.2. Strukturen	156
2.3. Ligandenfeldspektroskopische Untersuchungen	159
2.3.1. Theoretische Grundlagen	159
2.3.2. Auswertung der Ligandenfeldspektren	159
2.3.3. Diskussion und Vergleich mit anderen $\ddot{U}$ -III-Fluoriden	171
3. <u>Cr-II -Chloride</u>	172
3.1. Einführende Bemerkungen	172
3.2. Strukturen	173
3.3. Ligandenfeldspektroskopische Untersuchungen	181
3.3.1. Theoretische Grundlagen	181
3.3.2. Auswertung der Ligandenfeldspektren	182
3.3.3. Diskussion und Vergleich mit anderen $\ddot{U}$ -II -Chloriden	201

V	<u>DISKUSSION: VARIATION DER BINDUNGSPARAMETER</u> IN ABHÄNGIGKEIT VON LIGAND, STRUKTUR SOWIE KOOPERATIVEN WECHSELWIRKUNGEN	204
VI	PRÄPARATION UND ANALYSEN	210
1.	Darstellung der $\ddot{\text{U}}$ -III-Chloride sowie Analysen- ergebnisse	210
2.	Darstellung der Cr-II -Chloride und Analysen- ergebnisse	215
3.	$\ddot{\text{U}}$ -III-Fluoride	221
VII	UNTERSUCHUNGSMETHODEN	222
1.	<u>Röntgenographische Untersuchungen</u>	222
1.1.	Apparatives	222
1.2.	Indizierung und Gitterkonstanten	222
2.	LF-Untersuchungen	243
3.	ESR-Messungen	243
4.	<u>Magnetische Untersuchungen</u>	244
4.1.	Apparatives und Meßmethode	244
4.2.	Auswertung und Fehlerbetrachtung	244
5.	Mössbauer- und IR-Spektren	248
VIII	<u>ANHANG: ENERGIEMATRIZEN VON d^n-KATIONEN</u> IN TETRAGONAL UND TRIGONAL DEFORMIERTER OKTAEDRISCHER KOORDINATION	249
1.	Diskussion der axialen LF-Parameter	249
2.	Die d^2 -, d^3 - und d^4 -Energienmatrizen und ihre Diagonalisierung	250
	LITERATURVERZEICHNIS	255

I EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

In den Kapiteln II und III dieser Arbeit werden Chloro- und Fluoro-Verbindungen der 3d- und zum Teil 4d- Übergangsmetall-Reihe mit $\bar{U}^{III+} = \text{Ti, V, Cr, Mo, Fe}$ sowie Co röntgenographisch und spektroskopisch untersucht.

Die Ergebnisse der ESR-, magnetischen-, IR-, Mössbauer- und ligandenfeldspektroskopischen Messungen sollen Aussagen über die Bindungsverhältnisse erlauben, wenn die strukturellen Verhältnisse der jeweiligen Wirtsgitter berücksichtigt werden. Von besonderem Interesse ist die Änderung der Bindungsparameter, wenn für eine bestimmte d^n -Konfiguration der Gittertyp variiert wird, d.h. wie sich Symmetrierniedrigungen der Wirtsgitter und kationische Nachbarschaft ($\bar{U}^{III}$ oder $B^I = \text{Alkalimetalle}$) auf die Bindungsparameter der $\bar{U}^{III}$ -X-Bindungen ($X = \text{Cl}^-, \text{F}^-$) auswirken.

Die Ligandenfeldspektroskopie gestattet Rückschlüsse auf Symmetrierniedrigungen der $\bar{U}^{III}$ -Zentren, wenn entsprechende Bandenaufspaltungen quantitativ ausgewertet werden.

Interessant sind in diesem Zusammenhang die $A^{I\bar{U}^{III}}_{F_4}$ -Komplexe ($\bar{U}^{III} = \text{Ti, V, Cr und Co}$), da vermutlich stark gestauchte $\bar{U}^{III}_{F_6}$ -Oktaeder vorliegen. Mit den d^2 - und d^3 -Energiamatrizen für D_{4h} - und D_{3d} -Symmetrie wird versucht, die LF-Spektren anzupassen und somit die axialen Aufspaltungsparameter zu ermitteln. Die Δ -Werte der einzelnen Verbindungen erlauben eine Aussage über die jeweilige Bindungsstärke Zentralatom - Ligand, wenn z.B. innerhalb der Chloro- und Fluoro-Komplexe der Gittertyp variiert wird. Die Kovalenz der $\bar{U}^{III}$ -X-Bindungen ist aus den B-Werten zugänglich und kann in Form des nephelauxetischen Parameters β angegeben werden.

Aus Pulver-ESR-Messungen bei 300 K und tieferen Temperaturen (77 K und 4,5 K) sind Aussagen über die Kovalenz der $\bar{U}^{III}$ -X-Bindungen auf Grund des reduzierten λ -Wertes sowie des Orbital-Reduktionsfaktors k möglich. Symmetrierniedrigungen der Absorptionszentren ($\bar{U}^{III}_{X_6}{}^{3-}$) lassen sich oftmals durch einen anisotropen g -Wert charakterisieren. Im Falle des Jahn-Teller-instabilen Ti^{3+} -Ions mit einem 2T_2 -Grundzustand

ist die Beobachtung von ESR-Signalen nur bei tieferen Temperaturen möglich. Aus dem anisotropen g-Wert läßt sich mit theoretischen Beziehungen die axiale Komponente δ des Grundzustandes 2T_2 abschätzen und mit den aus magnetischen Suszeptibilitätsmessungen zugänglichen δ -Werten vergleichen (Figgis-Verfahren).

V^{3+} -Ionen sind ESR-spektroskopisch besonders schwierig zu vermessen, da auf Grund der großen Nullfeldaufspaltungen ($D > 4\text{cm}^{-1}$) die Resonanzsignale außerhalb des Meßbereichs der verwendeten Magnete liegen. Auch in diesem Falle kann die Messung der magnetischen Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur und die Anwendung des Figgis-Verfahrens Aufschluß über den Grundzustand 3A_1 liefern. Mössbauer-Untersuchungen sollen an Fe-III-Chloriden durchgeführt werden und bei der Unterscheidung von tetraedrischer bzw. oktaedrische Koordination helfen.

In Kapitel IV wird das Verhalten der Jahn-Teller-instabilen Kationen Mn^{3+} und Cr^{2+} in Fluoro- bzw. Chlorumgebung mit Hilfe der LF-Spektroskopie untersucht.

Bei d^4 -Kationen ($t_{2g}^3 e_g^1$ -Elektronenkonfiguration) ist der oktaedrische 5E_g -Grundterm im einfachsten Falle durch eine große tetragonale Jahn-Teller-Komponente (6-Effekt) aufgespalten. Auf Grund des Jahn-Teller-Theorems, das einen einfach bahnentarteten Grundterm verlangt, können sowohl gestauchte als auch geweitete Einzeloktaeder vorliegen ($^5A_{1g}$ - oder $^5B_{1g}$ -Grundterm). Das umfangreiche spektroskopische Material des Cu^{2+} -Ions (d^9) liefert für sechs gleiche Liganden fast ausschließlich geweitete Oktaeder, jedoch können durch den Zwang geeigneter Wirtsgitter ($Ba_2 ZnF_6$) auch gestauchte Cu^{2+} -Polyeder erzeugt werden [1]. Bisherige Untersuchungen an Cr-II -Chloriden ergaben für das $Cs_2 CrCl_6$ auf Grund von Neutronenbeugungen an Pulvern gestauchte $CrCl_6$ -Polyeder [2]. Es sind jedoch Einkristall-Struktur-Daten notwendig, um die Richtung der Verzerrung eindeutig festzulegen.

Durch eine Röntgen-Einkristallstrukturanalyse konnten im MnF_3 geweitete Oktaeder nachgewiesen werden [3], während Massa [4] im $(NH_4)_3 MnF_6$ vermutlich gestauchte MnF_6 -Polyeder fand.

Die ESR- und LF-Spektroskopie sind zum Nachweis von gestauchten oder geweiteten Oktaedern nicht geeignet, da etwa im Falle der Elektronenspinresonanz geringe Mengen Cr^{3+} bzw. Mn^{4+} stören können, sowie erhebliche Nullfeldaufspaltungen ($D > 2\text{cm}^{-1}$) der Cr^{2+} - und Mn^{3+} -Ionen sehr hohe Magnetfelder zur Messung erfordern ($H > 25000\text{ G}$).

Mit Hilfe der LF-Spektroskopie ist es jedoch möglich, Variationen der Jahn-Teller-Aufspaltung des ${}^5\text{E}_g$ -Termes (${}^4\text{d}_1$) und der Ligandenfeldstärke Δ zu untersuchen, wenn Cr^{2+} und Mn^{3+} in unterschiedliche Wirtsgitter eingebaut und Mikrosymmetrie der Absorptionszentren (D_{4h} , C_{3v} oder orthorhombisch) sowie die Verknüpfungsverhältnisse der einzelnen Cr-III - bzw. Mn-III-Polyeder (Ecken-, Flächen- und Kantenverknüpfung) variiert werden.

Weiterhin ist beabsichtigt, die Quintett-Triplett-Übergänge mit den 4 -Energie-Matrizen von Perumareddi auszuwerten, so daß B-Werte für das Cr^{2+} - und Mn^{3+} -Ion in Chloro- und Fluoro-Umgebung ermittelt werden können.

Abschließend werden in Kapitel V die mit den spektroskopischen Methoden ermittelten Bindungsparameter aller untersuchten Verbindungen im Zusammenhang mit den Strukturen diskutiert.

II. DIE STRUKTUREN DER CHLORO- UND FLUORO-VERBINDUNGEN MIT DREIWERSTIGEN ÜBERGANGSMETALL-IONEN

In diesem Kapitel werden die zur Deutung der spektroskopischen Ergebnisse notwendigen Strukturdaten zusammengestellt, die der Literatur sowie eigenen röntgenographischen Untersuchungen entnommen sind.

1. Chloro-Verbindungen

1.1. ÜCl₃-Verbindungen

Die binären Ü-III-Chloride α -TiCl₃, [5], VCl₃, [6], CrCl₃, [7], [8] und FeCl₃, [9] kristallisieren nach Pulver- und Einkristalluntersuchungen im hexagonalen BiJ₃-Typ, dessen Gitterstruktur in Abb. 1 dargestellt ist.

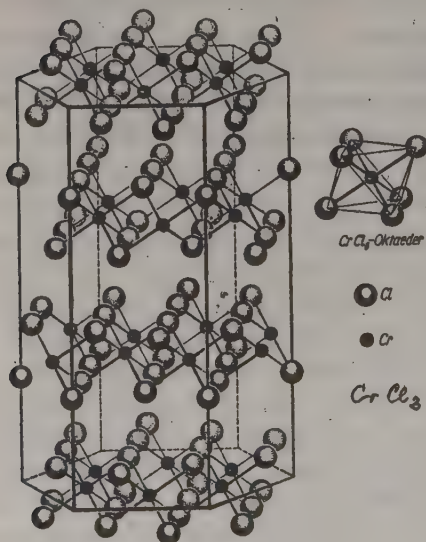


Abb. 1 : BiJ₃-Gitter der
ÜCl₃-Verbindungen

Die M^{III}-Ionen befinden sich in hexagonalen Schichten, die in c-Richtung voneinander isoliert sind. Die Verknüpfung der Einzeloktaeder erfolgt über gemeinsame Kanten, so daß gewinkelte Ü-Cl-Ü-Bindungen resultieren.

Im Falle des CrCl₃ existiert neben der RT-Modifikation mit

monokliner Elementarzelle ($a_0 = 5,9588 \text{ \AA}$, $b_0 = 10,3206 \text{ \AA}$, $c_0 = 6,1138 \text{ \AA}$, $\beta = 108,495^\circ$) sowie drei unterschiedlichen Cr-Cl-Bindungsabständen ($2,340 \text{ \AA}$, $2,342 \text{ \AA}$, $2,347 \text{ \AA}$) eine TT-Modifikation (225K) vom hexagonalen BiJ_3 -Typ ($a = 5,942 \text{ \AA}$, $c = 17,333 \text{ \AA}$) mit zwei Cr-Cl-Abständen von $2,328 \text{ \AA}$ bzw. $2,365 \text{ \AA}$. Da die Strukturdaten des $\alpha\text{-TiCl}_3$, VCl_3 und FeCl_3 recht ähnlich sind, können die starke $\ddot{\text{U}}\text{-Cl-}\ddot{\text{U}}$ -Winkelung und die daraus resultierende geringere Π -Bindungsstärke (verglichen mit $\text{A}_2\text{B}\ddot{\text{U}}\text{Cl}_6$) als besonderes Merkmal dieses Gittertyps herausgestellt werden (vergleiche Diplomarbeit).

1.2. Hexagonale $\text{A}_3\text{U}_2\text{Cl}_9$ -Verbindungen

Die hexagonalen Verbindungen des Typs $\text{A}_3\ddot{\text{U}}_2\text{Cl}_9$ mit $\text{A}^{\text{I}} = \text{K}, \text{Rb}$ und Cs kristallisieren mit Ausnahme der Mo-Verbindung in dem von Wessel und Ido [10] gefundenen $\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$ -Gitter. Dieses Gitter besteht aus voneinander isolierten flächenverknüpften Cr_2Cl_9 -Doppeloktaedern, die in c-Richtung gegeneinander versetzt angeordnet sind (siehe Abb. 2). Der relativ geringe Cr-Cr-Abstand hat zur Folge, daß sich die Cr^{3+} -Ionen gegenseitig abstoßen und somit von D_{3d} - auf C_{3v} -Punktlagen verschoben werden. Dies bedingt eine Abstandsvergrößerung der beiden Cr^{3+} -Ionen auf $3,12 \text{ \AA}$. Die endständigen Cr-Cl-Abstände wurden zu $2,34 \text{ \AA}$ bestimmt, während für die verbrückenden Cr-Cl-Bindungen $2,52 \text{ \AA}$ angegeben werden.

Aus den vorhandenen Einkristalldaten berechnen sich die Winkel (β) zwischen der C_3 -Achse und den Chrom-Chlorverbindungslinien zu 57° und 51° (Abb. 3). Dies entspricht einer trigonalen Weitung, da diese Winkel im Falle regulärer Oktaeder $54,7^\circ$ (halber Tetraeder) betragen.

Die Gitterkonstanten der hexagonalen $\text{A}_3\ddot{\text{U}}_2\text{Cl}_9$ -Verbindungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

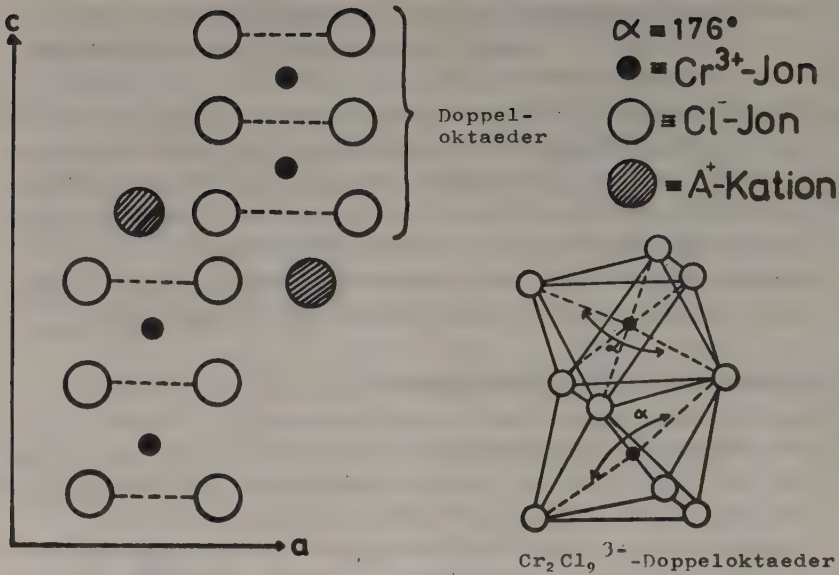
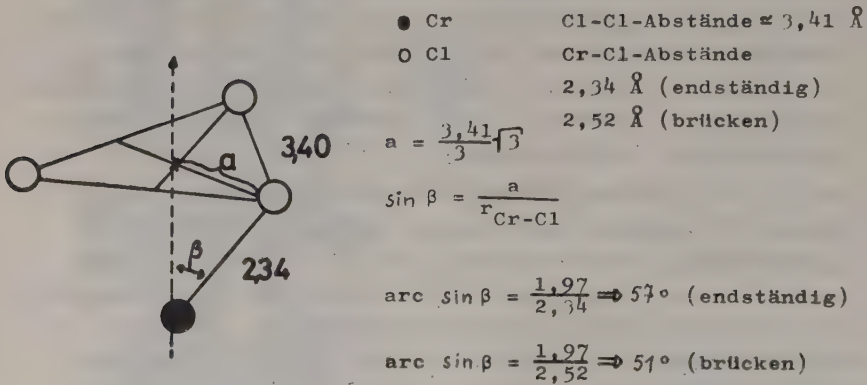


Abb. 2 : Struktur und Oktaederverknüpfung der $\text{A}_2\text{U}_2\text{Cl}_9$ -Verbindungen



Idealer Oktaederwinkel $\beta \approx 54,7^\circ$

$\beta < 54,7^\circ \Rightarrow$ Weitung in C_3 -Richtung

Abb. 3 : Überlegungen zur trigonalen Komponente des $\text{Cs}_2\text{Cr}_2\text{Cl}_9$

Tabelle 1 : Gitterkonstanten der $A_3\overset{II}{U}_2Cl_9$ -Verbindungen

Verbindung	Gitterkonstanten/Å						Literatur Bemerkungen
	Literaturdaten			eigene Messungen			
	a	c	c/a	a	c	c/a	
Cs ₃ Ti ₂ Cl ₉	7,32	17,97	-	-	-	-	[11]
Cs ₃ V ₂ Cl ₉	7,24	17,94	-	7,23	17,89	2,48	[11]
Cs ₃ Cr ₂ Cl ₉	7,22	17,93	-	7,21	17,87	2,48	[10], [11]
	7,22	17,93	2,48	-	-	-	EK-Rö- Struktur- analyse
Rb ₃ Cr ₂ Cl ₉	6,86	17,15	2,50	-	-	-	[11]
K ₃ Cr ₂ Cl ₉	6,84	16,53	2,42	-	-	-	[11]
Cs ₃ Fe ₂ Cl ₉	7,20	18,00	-	7,25	17,82	2,47	[12]

1.3. Kubische Chloro-Verbindungen

Das kubische Elpasolith-Gitter läßt sich auf den kubischen Perowskit ABO_3 zurückführen. Die größeren A-Kationen besetzen die Raummitten der kubischen Elementarzelle, die B-Kationen befinden sich auf den Würfecken und sind oktaedrisch von sechs Anionen umgeben, so daß die BO_6 -Baugruppen in allen drei Raumrichtungen miteinander eckenverknüpft sind.

Geht man zu den Elpasolithen $A_2\overset{II}{U}Cl_6$ über, so vergrößert sich die Elementarzelle gegenüber den Perowskiten auf das 8-fache, da eine dreidimensionale Ordnung zwischen $\overset{III}{U}$ - und B^I -Kationen erfolgt. Die $\overset{III}{U}$ -Ionen befinden sich auf den Würfecken und Würfelmitten, so daß ein kubisch flächenzentriertes Gitter entsteht. Die Raummitten der $1/8$ -Würfel werden von den größeren A^I -Kationen besetzt, die von zwölf Anionen umgeben sind. Die $\overset{II}{U}Cl_6$ -Oktaeder sind durch die BL_6 -Gruppen voneinander isoliert, so daß keine $\overset{II}{U}$ - $\overset{II}{U}$ -Wechselwirkungen zu erwarten sind.

Die Einführung des Toleranzfaktors t hat sich als zweckmäßig erwiesen, um einen Bereich abzugrenzen, in dem

kubische Strukturen auftreten können. Ursprünglich wurde er von Goldschmidt [13] für Sauerstoffperowskite definiert, doch läßt er sich auch auf kubische Elpasolith-Strukturen anwenden:

$$t = \frac{r_A + r_L}{12(r_{Me} + r_L)} \text{ mit } r_{Me} = \frac{r_{Me}^{III} + r_B^I}{2}$$

Die im einzelnen zugrunde gelegten Ionenradien stammen von Shannon und Prewitt [14] und sind gegenüber den Goldschmidtschen Radien wesentlich genauer.

Die Eigenschaften und Gitterkonstanten aller bisher dargestellten Chloro-Elpasolithe sind in Tabelle 2 zusammengestellt und mit dem entsprechenden Toleranzfaktoren versehen.

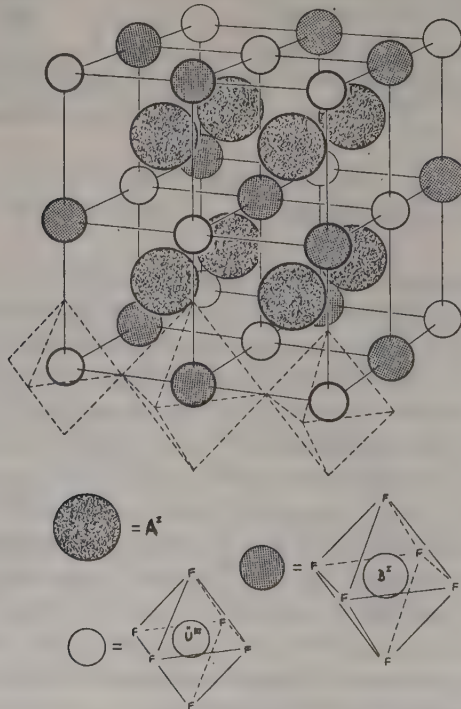


Abb. 4 : Kubisches Elpasolith-Gitter

Tabelle 2 : Eigenschaften und Gitterkonstanten der kubischen Chloro-Elpasolithe

Verbindung	Gitterkonstante/Å	t *)	Eigenschaften
$\text{Cs}_2\text{KTiCl}_6$	10,76	0,92	hellgrün-gelbe Pulver
$\text{Cs}_2\text{NaTiCl}_6$	10,40 10,39 [15]	0,98	hydrolyse empfindlich
$\text{Rb}_2\text{NaTiCl}_6$	10,27	0,94	
$\text{Cs}_2\text{KVC l}_6$	10,68	0,92	hellrot-braun
$\text{Cs}_2\text{NaVC l}_6$	10,34	0,98	etwas hydrolyse empfindlich
$\text{Rb}_2\text{NaVC l}_6$	10,20	0,95	
$\text{Cs}_2\text{KCrCl}_6$	10,65	0,93	
$\text{Cs}_2\text{NaCrCl}_6$ (HD)	10,29	0,99	rot-violett
$\text{Rb}_2\text{NaCrCl}_6$	10,14	0,95	z.T. hydrolyse empfindlich
$\text{K}_2\text{NaCrCl}_6$	10,00	0,92	
$\text{Cs}_2\text{KMoCl}_6$	10,76 10,75, }	0,92	rot-braun
$\text{Cs}_2\text{NaMoCl}_6$	10,41 10,40 } [16]	0,98	wenig hydrolyse empfindlich
$\text{Rb}_2\text{NaMoCl}_6$	10,28 10,27, }	0,94	
$\text{Cs}_2\text{NaFeCl}_6$	10,33 10,33 [15]	0,98	orange-rot
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{FeCl}_6$	11,23, 11,22 [17]	-	unempfindlich

Die röntgenographischen Untersuchungen an den $\text{A}_2\text{BUC l}_6$ -Verbindungen haben gezeigt, daß sich kubische Elpasolithe nur dann bilden, wenn der Toleranzfaktor t in einem Bereich von 0,98 bis 0,92 liegt. Das $\text{Cs}_2\text{NaCrCl}_6$ konnte nur durch hohen Druck (~50 kbar) als kubische Substanz erhalten werden ($t \approx 0,99$), während sich die $\text{K}_2\text{NaUC l}_6$ -Verbindungen mit $t \approx 0,91 - 0,92$ nicht mehr eindeutig kubisch indizieren lassen.

*) Die Toleranzfaktoren wurden mit den Ionen-Radien für Cl^- in KZ VI, U^{3+} in KZ VI, A^{I} (Kation in der Mitte des achte l Würfels) in KZ XII und B^{I} in KZ VI berechnet.

1.4. Niedersymmetrische Varianten

Ist der Toleranzfaktor größer als 0,98, so sollten sich hexagonale Strukturen ausbilden, die jedoch bisher aus Mangel an geeigneten Chloro-Verbindungen nicht nachzuweisen waren.

Wird t kleiner 0,92, so bilden sich tetragonale, orthorhombische oder monokline Strukturen aus, doch sind beispielsweise von den $A_3\overset{II}{U}Cl_6$ -Verbindungen Röntgen-Einkristalluntersuchungen notwendig, um eindeutig Strukturaussagen vornehmen zu können.

Weiterhin existieren zahlreiche strukturell unbekannte $CrCl_6$ -Verbindungen mit großen organischen Kationen wie $(PyH)^+$ oder $Co(pu)^{3+}$. In diesen Verbindungen liegen vermutlich gering verzerrte $CrCl_6$ -Oktaeder vor, so daß sich die spektroskopischen Eigenschaften nur wenig von den kubischen Elpasoliten unterscheiden sollten.

1.5. $\overset{II}{A}UCl_4$ -Verbindungen

Literaturdaten sowie eigene Untersuchungen zeigen eindeutig, daß von den $\overset{II}{U}Cl_4$ -Verbindungen nur die Fe^{3+} -Komplexe tetraedrisch koordiniert sind.

In Tabelle 3 sind die Gitterparameter und Eigenschaften einiger $AFeCl_4$ -Verbindungen zusammengestellt. Bisher konnten nur die Strukturen der $NaFeCl_4$ - [18] und $(As\phi)_4FeCl_4$ -Verbindung [19] aufgeklärt werden. Beide Komplexe enthalten voneinander isolierte, z.T. schwach verzerrte Tetraeder-Baugruppen, die im Mittel einen Fe-Cl-Abstand von etwa 2,19 Å aufweisen (Tabelle 3).

Von der Cs- und $(NMe_4)FeCl_4$ -Verbindung wurden Pulverdiffraktogramme aufgenommen, die nicht indizierbar waren. Es ist jedoch anzunehmen, daß alle $AFeCl_4$ -Komplexe aus isolierten $FeCl_4$ -Tetraedern aufgebaut sind (vergleiche Ligandenfeldspektren, S. 89) und somit keine signifikanten Veränderungen der Bindungsparameter innerhalb dieser Komplexe zu erwarten sind.

Versucht man analoge $\overset{II}{U}$ -III-Chloride mit $\overset{II}{U} = V^{3+}$, Cr^{3+} und Mo^{3+} darzustellen, so erhält man die hexagonalen $A_3\overset{II}{U}_2Cl_9$ -Verbindungen sowie nicht umgesetztes $\overset{II}{U}Cl_3$:

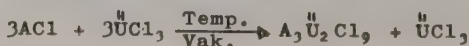


Tabelle 3 : Gitterparameter und Eigenschaften der AFeCl_4 -Komplexe

Verbindung	Strukturen Gitterparameter/Å	Eigenschaften	Darstellungsbedingung
NaFeCl_4 [18]	primitive orthorh. Elementarzelle $a = 10,304$ $b = 9,88_0$ $c = 6,235$ NaAlCl_4 -Typ $\text{Fe-Cl} = 2,182 \text{ (2x)}$ $\text{Fe-Cl} = 2,200 \text{ (1x)}$ $\text{Fe-Cl} = 2,218 \text{ (1x)}$	dunkel gelb sehr hygroskopisch	aus Schmelze der Komponenten $T \approx 330^\circ \text{ C}$
RbFeCl_4 TlFeCl_4 CsFeCl_4	Pulveraufnahmen nicht indizierbar keine EX-Struktur analyse vorhanden	gelb grün hygroskopisch dunkel orange hygroskopisch gelb grün wenig hygroskopisch	
$(\text{NMe}_4)\text{FeCl}_4$	Pulveraufnahmen nicht indizierbar	hellgrün gelb feuchtigkeitsempf.	aus absolutem "Äthanol
$(\text{As}\phi_4)\text{FeCl}_4$ [19]	tetragonal innen- zentrierte Elementar- zelle $a = 13,16$ $c = 7,15$ $\text{Fe-Cl} = 2,19 \text{ (4x)}$	hellgrün feuchtigkeitsempf.	

Eigene Indizierung
stimmt mit lit. überein

Diese Befunde lassen sich recht gut mit den sogenannten "site preference energies" [20a,b] deuten, da für Fe^{3+} -Ionen eine tetraedrische Koordination gegenüber einer oktaedrischen Komplexbildung bevorzugt sein sollte ($\delta > 0$), während die übrigen Ü^{III} -Kationen (Ti^{3+} , V^{3+} , Cr^{3+} , Mo^{3+}) gar nicht oder nur geringfügig zur Bildung von Tetraedern neigen ($\delta \leq 0$)

Tabelle 4 : Relative Stabilisierungsenergien der Ü^{III} -Ionen für Oktaeder und Tetraeder

Ü^{III}	$r_{\text{Ü}^{3+}}/\text{\AA}$	d^n	Δ_0	Δ_t	$\delta = E_0 - E_t$	experimenteller Befund
Ti^{3+}	0,67	1	0	0	0	nur oktaedr. Chloro-Verbindungen, auch $(\text{Et}_4\text{N})\text{TiCl}_4$
V^{3+}	0,64	2	0	0	0	nur oktaedr. Chloro-Verbindungen bekannt
Cr^{3+}	0,615	3	0	Δ_t	-1/2	" ÜCl_4 " bildet sich nicht
Mo^{3+}	0,67	3	0	Δ_t	-1/2	" ÜCl_4 " bildet sich nicht
Mn^{3+}	0,65	4	Δ_0	$2\Delta_t$	0	bisher kein Material vorhanden
Fe^{3+}	0,64 ₅	5	$2\Delta_0$	$3\Delta_t$	+1/2	AFeCl_4 nur tetraedr., FeCl_6^{3-} oktaedr.

2. Fluoro-Verbindungen

2.1. UF₃-Verbindungen

Die UF₃-Verbindungen der ersten Übergangsmetall-Reihe kristallisieren im VF₃-Typ, einer hexagonalen Verzerrungsvariante des ReO₃-Gitters.

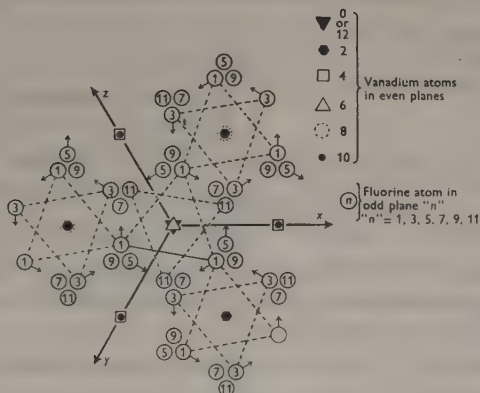


Abb. 5 : Verzerrtes VF₃-Gitter

Die Abweichung vom kubischen ReO₃-Typ ist durch einen kleineren U-X-U-Winkel ($\alpha = 0, F$) von etwa 150° (UF₃) verglichen mit 180° (ReO₃) verursacht. Die Übergangsmetall-Ionen befinden sich in den Zentren leicht trigonal verzerrter Oktaeder (Tabelle 5).

Eine Ausnahme bildet das MnF₃, das auf Grund eines statischen Jahn-Teller-Effekts monoklin verzerrt ist und drei unterschiedliche Mn-F-Abstände aufweist (Tabelle 5).

2.2. Kubische Fluoro-Elpasolithe

Der Bereich der kubischen und verzerrten Elpasolithe A₂B^{II}F₆ bzw. A₃UF₆ lässt sich mit Hilfe des Toleranzfaktors t besonders gut abgrenzen. Umfangreiche Strukturuntersuchungen [21, 22, 23, 24]

haben gezeigt, daß der kubische Bereich zwischen $\approx 0,88$ und $\approx 1,00$ liegt, wenn die Ionenradien von Shannon und Prewitt [14] zugrunde gelegt werden.

In Tabelle 5 sind einige $\bar{U}$ -F-Abstände angegeben und den jeweiligen $\bar{U}F_3$ -Werten gegenübergestellt.

Tabelle 5 : $\bar{U}^{III}$ -F-Abstände einiger Fluoro-Verbindungen

Verbindung	$\bar{U}$ -F/Å		Struktur
K_2NaTiF_6	1,97	[25]	kub. Elpasolith
TiF_3	1,97	[26]	verzerrter ReO_3 -Typ, $\bar{U}$ -F- $\bar{U}$ -Winkel $\sim 150^\circ$
VF_3	1,94	[27]	verzerrter ReO_3 -Typ
K_2NaCrF_6	1,93	[28]	kub. Elpasolith
CrF_3	1,90	[29]	verzerrter ReO_3 -Typ
K_2NaFeF_6	1,91	[28]	} kub. Elpasolithe
Rb_2NaFeF_6	1,93	[30]	
Rb_2KFeF_6	1,91	[34]	
FeF_3			verzerrter ReO_3 -Typ
CoF_3	1,89	[31]	verzerrter ReO_3 -Typ
K_2NaMnF_6	1,86 (4x); 2,06 (2x)		tetr. verzerrter Elp. [32]
MnF_3	1,79 (2x); 1,91 (2x) 2,09 (2x)	[3]	monoklin verzerrter VF_3 -Typ

Eine genaue Abstandskennntnis ist notwendig, um einige spektroskopische Ergebnisse befriedigend deuten zu können (siehe Kapitel V). Der Aufbau der Elementarzelle entspricht dem der Chloro-Elpasolithe (vergleiche S. 8).

2.3. Hexagonale Varianten

Ist der Toleranzfaktor größer als 1, so bilden sich verschiedene hexagonale Strukturen aus, die im Falle der Cr-III-Fluoride besonders ausführlich untersucht worden sind [21]. Das Cs_2NaCrF_6 kristallisiert in einer hexagonalen 12 layer

Struktur [33], das $\text{Cs}_2\text{LiCrF}_6$ im hexagonalen $\text{Cs}_2\text{LiGaF}_6$ -Typ [34], der mit der Kettenstruktur des CsNiF_3 [35] sehr eng verwandt ist, während sich das $\text{Rb}_2\text{LiCrF}_6$ als $\text{Cs}_2\text{NaCrF}_6$ -Typ [33] indizieren läßt.

Besonders interessant sind die strukturell noch unbekannten $(\text{NH}_4)_3\text{UF}_6$ -Verbindungen mit $\text{U} = \text{Ti}^{3+}$ und V^{3+} , da auf Grund von ESR- und magnetischen Messungen [36,37] erhebliche Verzerrungen innerhalb der UF_6 -Oktaeder vorliegen sollen.

4. AUF_6 -Verbindungen

Die Strukturdaten und Gitterparameter der AUF_6 -Verbindungen sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Die Ti-III-Verbindungen mit $\text{A}^{\text{I}} = \text{Na}, \text{Rb}$ und Cs besitzen zum Teil recht unterschiedliche Strukturen. Die EK-Röntgenstrukturanalyse des orthorhombischen $\alpha\text{-NaTiF}_6$ [38] ergab in c-Richtung stark gestauchte TiF_6 -Oktaeder mit Ti-F-Abständen von 1,877 Å (2x) sowie 2,000 Å (2x) und 2,043 Å (2x). Die in ab-Ebene eckenverknüpften TiF_6 -Oktaeder sind durch NaF_6 -Baugruppen in c-Richtung voneinander isoliert, sind jedoch über gemeinsame Kanten mit den NaF_6 -Oktaedern verknüpft (Abb. 6).

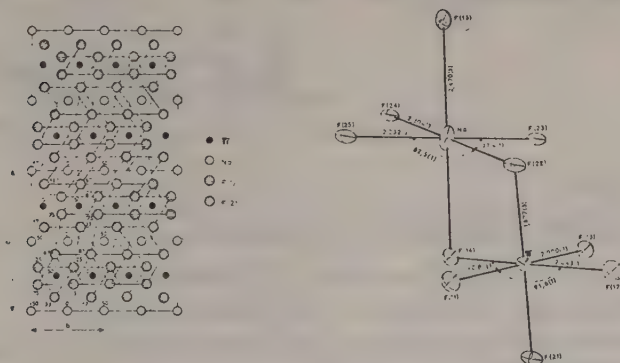


Abb. 6 : Struktur des $\alpha\text{-NaTiF}_6$

Die Rb-Verbindung konnte ebenfalls orthorhombisch indiziert werden [39], doch fehlt bislang eine Strukturbestimmung.

Das CsTiF_6 kristallisiert in einer tetragonalen Elementarzelle [39], die vermutlich mit der CsFeF_6 -Verbindung isotyp ist (Abb. 7).

Charakteristisch für die TiF_6 -Komplexe dürfte die ausgeprägte tetragonale Stauchung der Einzeloktaeder sein, die eine massive Aufspaltung des $^2\text{E}_g$ -Termes in den Ligandenfeldspektren zur Folge hat (siehe S. 26).

Die AVF_6 -Verbindungen mit $\text{A}^{\text{I}} = \text{K}, \text{Rb}$ und Cs lassen sich analog zu den AFeF_6 -Komplexen indizieren (siehe Tabelle 6). Die K- und CsFeF_6 -Verbindungen sind aus tetragonal gestauchten Oktaedern aufgebaut, die in der ab-Ebene miteinander eckenverknüpft sind, während in c-Richtung eine Isolierung der FeF_6 -Schichten durch die A-Kationen erfolgt (Abb. 7).

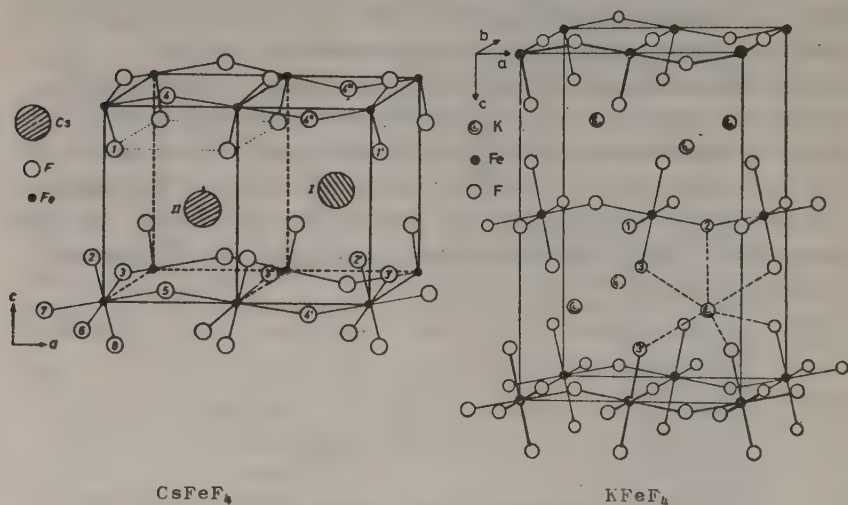


Abb. 7: Strukturen der AFeF_6 -Verbindungen

Die tetragonale Stauchung von etwa $0,1 \text{ \AA}$ innerhalb der Oktaeder dürfte zur Folge haben, daß in den isotypen V-III-Verbindungen sehr ausgeprägte Aufspaltungen der angeregten Triplett-Terme beobachtet werden (siehe S. 44).

Die Strukturen der entsprechenden Cr-III-Fluoride mit $\text{A}^{\text{I}} = \text{K}, \text{Tl}, \text{Rb}$ und Cs sind bisher unbekannt, auch lassen sich keine Beziehungen zu Gittertypen wie K- oder CsFeF_6 herstellen. Als Grund dafür wird der geringere Ionenradius des

Cr^{3+} von 0,615 Å gegenüber Fe^{3+} und V^{3+} mit 0,64 Å angegeben [39]. Eine Strukturbestimmung des NaCrF_6 von G. Knoke [40] ergab eine monokline Elementarzelle, die gestauchte CrF_6 -Oktaeder mit $\text{Cr-F}_1 \simeq 1,86, \text{Å}$ sowie $\text{Cr-F}_2 \simeq 1,93 \pm 0,01 \text{ Å}$ enthält.

Abschließend kann festgestellt werden, daß die UF_6 -Oktaeder innerhalb der AUF_6 -Verbindungen durch große tetragonale Komponenten ausgezeichnet sind und somit ausgeprägte Aufspaltungen der angeregten oktaedrischen Terme in den Ligandenfeldspektren verursachen können (siehe Kapitel III,1).

Tabelle 6 : Strukturparameter der AUF_6 -Verbindungen

Verbindung	Struktur und Gitterparameter
$\alpha\text{-NaTiF}_6$	orthorhombische Elementarzelle [38] $a = 4,976 \text{ Å}$ $b = 5,755 \text{ Å}$ $c = 11,070 \text{ Å}$ $\text{Ti-F-Abstände: } 1,877 \text{ Å (2x) axial}$ $2,000 \text{ Å (2x) äquatorial}$ $2,043 \text{ Å (2x)}$
RbTiF_6	orthorhombische Elementarzelle [39] $a = 7,84_7 \text{ Å}$ $b = 7,86_8 \text{ Å}$ $c = 13,22_0 \text{ Å}$
CsTiF_6	tetragonale Elementarzelle $a = 7,94_5 \text{ Å}$ $b = 6,50_2 \text{ Å}$ [39]
KVF_6	orthorhombische Elementarzelle [41] $a = 7,59_6 \text{ Å}$ $b = 7,73_8 \text{ Å}$ $c = 12,28 \text{ Å}$ isotyp mit KFeF_6 [42] siehe Abb. 7 $\text{Fe-F (2x)} = 1,84_8 \text{ axial}$ $\text{Fe-F (2x)} = 1,94_2 \text{ } \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \text{äquatorial}$ $\text{Fe-F (2x)} = 1,93_9 \text{ } \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\}$
RbVF_6	tetragonale Elementarzelle [41] $a = 7,59_6 \text{ Å}$ $c = 6,31_3 \text{ Å}$

Verbindung	Struktur und Gitterparameter
CsVF ₆	tetragonale Elementarzelle [43] $a = 7,76, \text{ \AA}$ $c = 6,57, \text{ \AA}$ isotyp mit CsFeF₆ siehe Abb. 7 Fe-F (2x) = 1,89 $\text{ \AA}$ axial Fe-F (4x) = 1,96 $\text{ \AA}$ äquatorial Aus Neutronenbeugung: [44] Fe-F (2x) = 1,861 $\text{ \AA}$ Fe-F (4x) = 1,962 $\text{ \AA}$
NaCrF ₆	monokline Elementarzelle, cis-trans- [40] Verknüpfung der CrF₆-Oktaeder $a = 7,86, \text{ \AA}$ $b = 5,32, \text{ \AA}$ $c = 7,40, \text{ \AA}$ $\beta = 101,65^\circ$ Cr-F (4x) $\approx 1,93 \pm 0,01 \text{ \AA}$ Cr-F (2x) $\approx 1,86, \text{ \AA}$
KCrF ₆	keine genaue Struktur bekannt, nur [40] Pulveraufnahmen $a = 18,23, \text{ \AA}$ $c = 7,43, \text{ \AA}$
TlCrF ₆	tetragonale Indizierung [40] $a = 7,41, \text{ \AA}$ $c = 12,89, \text{ \AA}$ genaue Struktur unbekannt
RbCrF ₆	tetragonale Indizierung [41] $a = 7,45, \text{ \AA}$ $c = 6,45, \text{ \AA}$ Struktur unbekannt
CsCrF ₆	hexagonale Indizierung, aber sehr unsicher $a = 9,65, \text{ \AA}$ $c = 3,85, \text{ \AA}$ Struktur unbekannt [40] [43]
AMnF ₆ A ^I = K, Rb, Tl, Cs	siehe dazu Kap. IV, 2.2.

III. SPEKTROSKOPISCHE UND MAGNETISCHE UNTERSUCHUNGEN AN CHLORO- UND FLUORO-VERBINDUNGEN

1. Ligandenfeldspektroskopie

1.1. Ti-III-Chloride und Fluoride

1.1.1. Ti³⁺ in Ligandenfeldern mit trigonaler und tetragonaler Komponente

d^1 -Systeme zeigen im allgemeinen einen dynamischen Jahn-Teller-Effekt, d.h. die Verzerrung der Einzeloktaeder erfolgt mit sehr schnellem Wechsel der Vorzugsachsen in den drei Raumrichtungen [45]. Entsprechend dem Theorem von Jahn und Teller muß ein einfach bahnentarterter Term Grundzustand sein [46], so daß im einfachsten Falle einer D_{4h} -oder D_{3d} -Symmetrie eine Stauchung der Einzeloktaeder resultiert. In tetragonaler Symmetrie ist die Aufspaltung des oktaedrischen $^2T_{2g}$ -Grundzustandes durch $3\delta_2$ und die des angeregten Zustandes durch $4\delta_1$ gegeben. Die Ligandenfeldstärke errechnet sich (Abb. 8) zu:

$$\Delta = (III) - 2\delta_1 - 2\delta_2.$$

Da die Größe $3\delta_2$ den Remissionsspektren nicht zu entnehmen ist, jedoch vergleichsweise klein gegenüber $4\delta_1$ ist, gilt näherungsweise

$$\Delta \simeq (III) - 2\delta_1.$$

Im trigonalen Feld läßt sich die Aufspaltung des $^2T_{2g}$ -Grundterms durch v beschreiben [47], während der angeregte 2E_g -Term entartet bleibt, so daß für die Ligandenfeldstärke

$$\Delta = (II) - 2/3v$$

gilt (Abb. 8).

Die angegebenen "oktaedrischen" Ligandenfeldstärken, auch in Gegenwart axialer Symmetriekomponenten, sind mit Δ -Werten kubischer d^n -Systeme vergleichbar, da die jeweiligen Termgleichungen den Schwerpunktsatz hinsichtlich der axialen Ligandenfeldparameter δ_1, δ_2 bzw. v erfüllen [47].

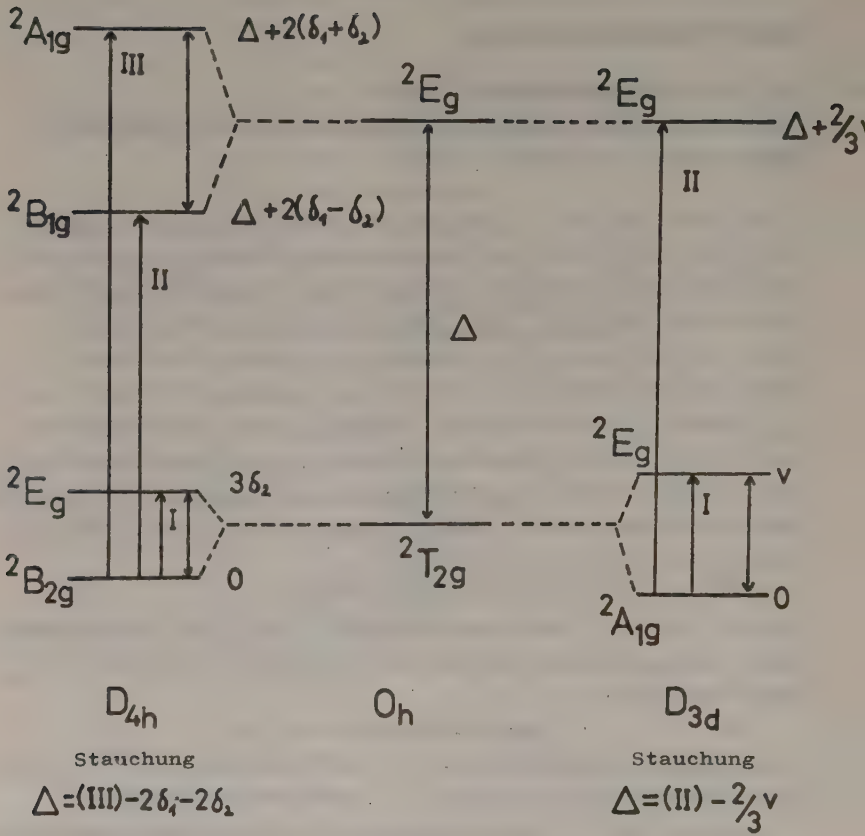


Abb. 8 ; Termschema des Ti^{3+} in trigonalen und tetragonalen Kristallfeldern

1.1.2. Ligandenfeldspektren der Chloro-Verbindungen

Die Remissionsspektren (RT, PMQ II) der dargestellten Chloro-Elpasolithe sind in Abb. 9 zusammengestellt. Bei allen Verbindungen sieht man eine Aufspaltung des 2E_g -Terms, so daß eine dominant tetragonale Verzerrung der Oktaeder angenommen werden muß. Die Ligandenfeldstärke wurde näherungsweise mit der Beziehung

$$\Delta \simeq (III) - 2\delta_1$$

ermittelt, da die Größe $3\delta_2$ (Aufspaltung des Grundzustandes), den Remissionsspektren nicht zu entnehmen ist. Im Rahmen der Gesamtdiskussion (Kap. V) wird jedoch die aus magnetischen Messungen ermittelte Größe $3\delta_2$ berücksichtigt und der Δ -Wert entsprechend

$$\Delta = (III) - 2\delta_1 - 2\delta_2$$

korrigiert.

In Tabelle (7) sind die Bandenlagen sowie $4\delta_1$ - und Δ -Werte der untersuchten Verbindungen zusammengestellt und durch Literaturwerte einiger anderer Chloro-Verbindungen ergänzt. Die Ligandenfeldstärke des $(PyH)_3TiCl_6$ [37] wurde entsprechend dem Schwerpunktsatz neu berechnet, so daß diese Verbindung jetzt mit den übrigen Chloro-Komplexen vergleichbar ist. Im Falle von $\alpha-TiCl_3$ und $(NEt_4)_3TiCl_6$ zeigt sich gegenüber den Elpasolithen eine Verschiebung insbesondere der Δ -Werte zu höheren Wellenzahlen (vergleiche Diskussion in Kap. V).

Die Verbindung $Cs_3Ti_2Cl_9$ wurde mit polarisiertem Licht parallel und senkrecht zur C_2 -Achse vermessen [11].

Die Ergebnisse der Autoren legen in diesem Falle eine trigonale Verzerrung der Oktaeder nahe.

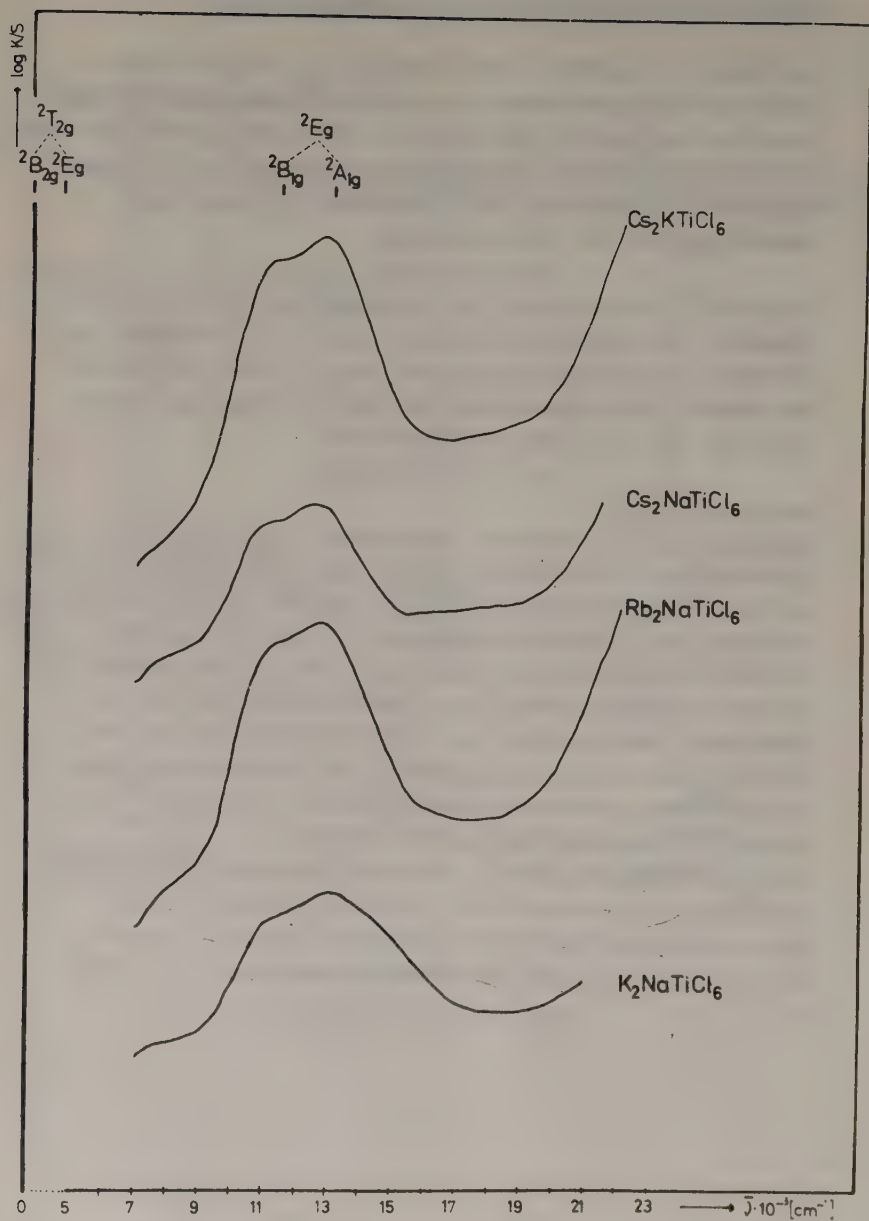


Abb. 9: Remissionsspektren der Ti-III-Chloride
bei RT (PMQ II-Messung)

Tabelle 8 : Ligandenfeldparameter und Bandenlagen von Ti-III-Chloriden

Verbindung	Bandenlagen/cm ⁻¹	$4\delta_1$ /cm ⁻¹	Δ /cm ⁻¹	Strukturen
Cs ₂ KTiCl ₆ *)	(I) -			
	(II) 11300	1400	12000	
	(III) 12700			
	(I) -			
Cs ₂ Na *)	(II) 11300	1200	11900	kubische Elpasolithe
	(III) 12500			
	(I) -			
	(II) 11400	1300	12100	
Rb ₂ Na *)	(III) 12700			
	(I) -			
	(II) 11500	1500	12300	unbekannt
	(III) 13000			
K ₂ Na *)	(I) -			
	(II) 12000	1800	12900	
	(III) 13800			
	(I) -			
α -TiCl ₃ [48]	(II) 11400			Mex. BlJ ₂ -Gitter
	(III) 13800	2400	12600	
	(IV) 18100			
	solid state			
[49]				
CT				

*) Eigene Messung

Verbindung	Bandenlagen/cm ⁻¹	δ_1 /cm ⁻¹	Δ /cm ⁻¹	Strukturen
(NEt ₄), TiCl ₄ [49]	(I) - (II) 12350 (III) 14300 (IV) 18000 solid State CT	2000	13300	zweidimensionale polymere Anionen
(PyH), TiCl ₄ [37]	(I) - (II) 10800 (III) 12740 (I) - (II) 11000 (Schulter) (III) 12800	1940	11770 11900	orthorhombische Elementar-Zelle a = 16,03 Å b = 16,83 Å c = 20,83 Å
Cs ₃ Tl ₂ Cl ₉ [41]	FK-Absorptions-Messung mit polarisiertem Licht C ₃ -Achse 13300 ⊥ C ₃ -Achse 12600	-	-	hexagonaler Cs ₃ Cr ₂ Cl ₉ -Typ a = 7,32 Å c = 17,97 Å

1.1.3. Ligandenfeldspektren der Fluoro-Verbindungen

In der Literatur sind bisher viele ligandenfeldspektroskopische Messungen an Fluoro-Verbindungen publiziert worden, die in Tabelle 9 zusammengefaßt sind. Im Falle der kubischen A_2BTiF_6 -Verbindungen liegen die Δ -Werte im Bereich von $17300 \pm 300\text{cm}^{-1}$, während $4\delta_1$ mit etwa $2800 \pm 100\text{cm}^{-1}$ angegeben werden kann. Die Ligandenfeldstärke des TiF_3 (VF_3 -Struktur) verschiebt sich mit 15900cm^{-1} verglichen mit denen der Elpasolithe erheblich zu kleinen Wellenzahlen, die Größe $4\delta_1$ nimmt dagegen um etwa 700cm^{-1} zu. Besonders ausgeprägt ist die Aufspaltung des 2E_g der $ATiF_4$ -Verbindungen, da möglicherweise das Wirtsgitter bereits eine starke tetragonale Stauchung der TiF_6 -Polyeder vorgibt.

Ligandenfeldspektroskopische Messungen bei RT und 77K an diesen Verbindungen (Abb. 10) liefern ein sehr breites Maximum bei etwa 20000 und 21000cm^{-1} , sowie eine schwächere vorgelagerte Schulter bei ungefähr 14000cm^{-1} .

Legt man die in Abb. 10 vorgeschlagene Zuordnung zugrunde, so ergibt sich als Aufspaltung des 2E_g -Terms näherungsweise 7000 bzw. 6000cm^{-1} , während die Ligandenfeldstärke mit etwa 17300cm^{-1} im Bereich der kubischen Elpasolithe liegt.

Interessant ist die Strukturierung im TT-Spektrum des $RbTiF_4$, die vermutlich eine Schwingungsfinstruktur ist.

Tabelle 10: Experimentelle Bandenlagen der $ATiF_4$ -Verbindungen

	Bandenlage/ cm^{-1}		Δ / cm^{-1}	$4\delta_1 / \text{cm}^{-1}$
	RT	77K		
$ATiF_4$				
$RbTiF_4$	14000 (sh)	14000 (sh)	17500	~ 7000
	21000 (s. br.)	21300 (s. br.)		
$CsTiF_4$	14200 (sh)			
	20200 (s. br.)		17200	~ 6000

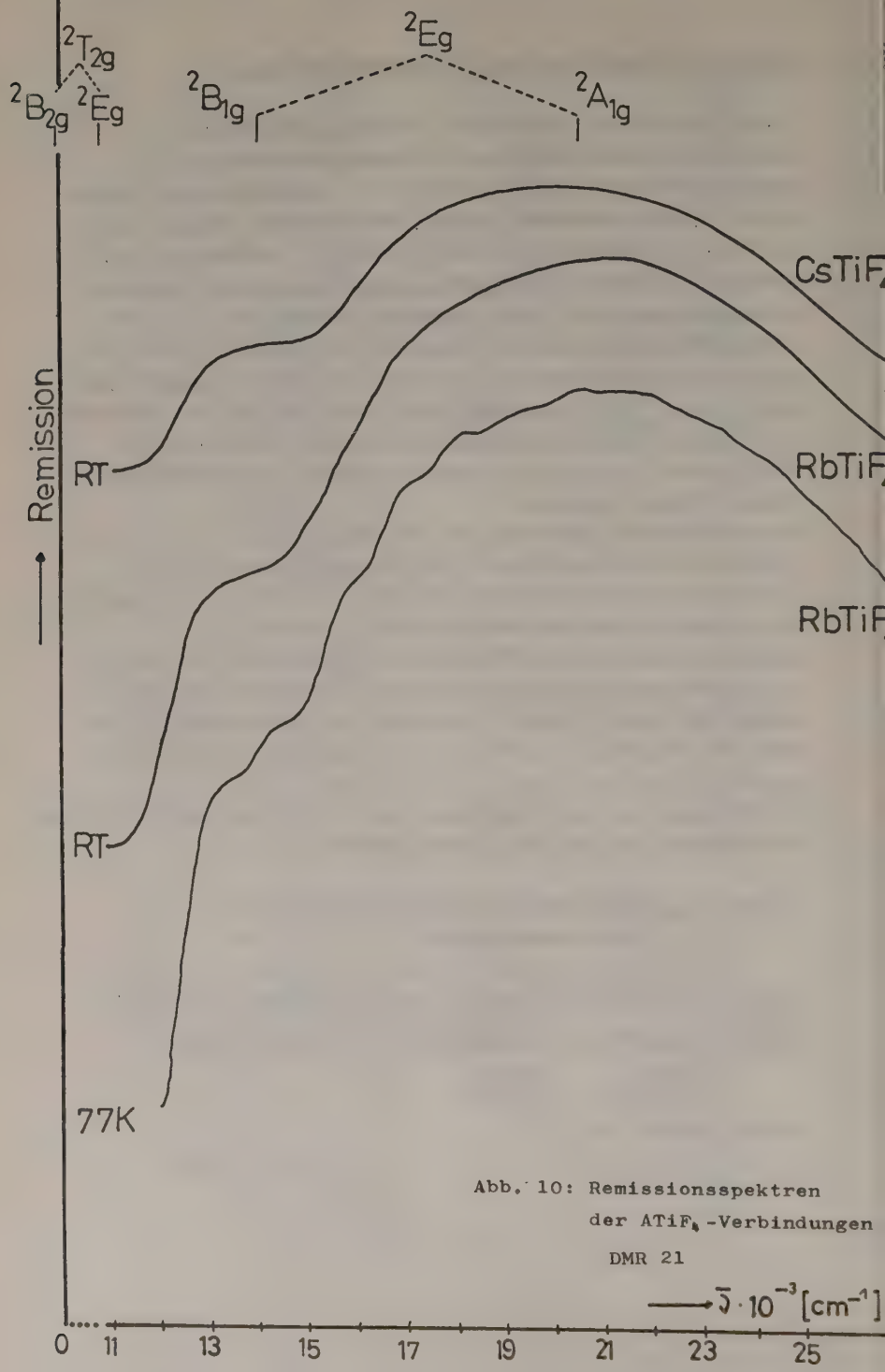


Abb. 10: Remissionsspektren
der $ATiF_6$ -Verbindungen
DMR 21

$\longrightarrow \bar{\nu} \cdot 10^{-3} [cm^{-1}]$

Tabelle 9 : Ligandenfeldparameter und Bandenlagen einiger Ti-III-Fluoride

Verbindung	Bandenlagen/cm ⁻¹ (II)	Bandenlagen/cm ⁻¹ (III)	$4\delta_e$ /cm ⁻¹	Δ /cm ⁻¹	Strukturen
K ₂ LiTiF ₆	[39]	16130	19230	3100	a = 8,09 Å kubische Elpasolithe
K ₂ NaTiF ₆	[50]	16100	18900	2800	a = 8,37 Å kubische Elpasolithe
	[39]	16260	19050	2790	a = 8,39 Å
Rb ₂ NaTiF ₆	[24]	16000	18700	2700	a = 8,53 Å kubische Elpasolithe
	[39]	16000	18870	2870	a = 8,53 Å
Rb ₂ KTiF ₆	[24]	15900	18750	2850	a = 8,93 Å kubische Elpasolithe
	[39]	15870	18690	2820	a = 8,93 Å
Cs ₂ KTiF ₆	[24]	15700	18700	3000	a = 9,12 Å kubische Elpasolithe
	[39]	15620	18520	2900	a = 9,11 Å
Cs ₂ NaTiF ₆	[24]	15800	18500	2700	a = 6,3 Å hexagonale Elpasolithe c = 30,9 Å
(NH ₄) ₃ TiF ₆	[50]	15100	19000	3900	-
	[51]	15030	19240	4200	-
CsTiF ₃	[39]	13890	21270	7380	tetragonaler CsFeF ₃ -Typ
TiF ₃	[24]	14200	17500	3300	VF ₃ -Typ
	[39]	14100	17860	3760	

1.2. V-III-Chloride und Fluoride

d^2 -Ionen besitzen einen Jahn-Teller-instabilen $^3T_{1g}$ -Grundzustand und erzeugen eine axiale Komponente, die eine Symmetrierniedrigung der V^{3+} -Oktaeder zur Folge hat [47]. Diese Komponente ist jedoch nicht sehr groß (π -Effekt), so daß in kubischen oder geringfügig verzerrten Wirtsgittern im allgemeinen keine Aufspaltung der Ligandenfeld-Banden beobachtet wird. Die Bandenlagen lassen sich recht gut mit kubischen Energiegleichungen beschreiben, während bei beobachtbarer Bandenaufspaltung und Kenntnis der Punktlage des V-III-Zentrums (vorzugsweise D_{3d} - oder D_{4h} -Symmetrie), die Spektren mit den Matrixelementen für trigonale oder tetragonale Kristallfelder ausgewertet werden können.

1.2.1. Oktaedrische Ligandenfelder

Bei vollständiger Auswertung der Matrixelemente von Tanabe und Sugano [52] mit $C/B = 3,7$ und $\Delta/B = 20$, resultieren Energiegleichungen der einzelnen Terme, die sowohl für Chloro- als auch Fluorokomplexe als Interpretationsbasis der Spektren dienen können (Abb. 11).

Die Ligandenfeldstärke läßt sich aus den bisher nur beobachteten beiden ersten Hauptbanden ermitteln, wenn die Beziehung

$$\Delta = 1/2 \left[(2I - II) \pm \{ -I^2 + II^2 + I \cdot II \}^{1/2} \right] \quad [53]$$

zugrunde gelegt wird. Die B-Werte müssen genauer differenziert werden, da die Elektronenkonfiguration t_{2g}^2 , $t_{2g}^1 e_g^1$ und e_g^2 einen unterschiedlichen nephelauxetischen Effekt zur Folge haben können, der die Relation

$$B_{55}(t_{2g}^2) > B_{35}(t_{2g}^1 e_g^1) > B_{33}(e_g^2)$$

bedingt. Im Falle der Chloro- und Fluoro-Verbindungen werden die B_{35} -Werte mit der Gleichung

$$(II - 2I + \Delta)/15$$

berechnet, während sich die B_{55} -Werte direkt aus den $^1a_{1g}$, $^1a_{1g}$ -Übergängen entnehmen lassen (mit $C/B = 3,7$).

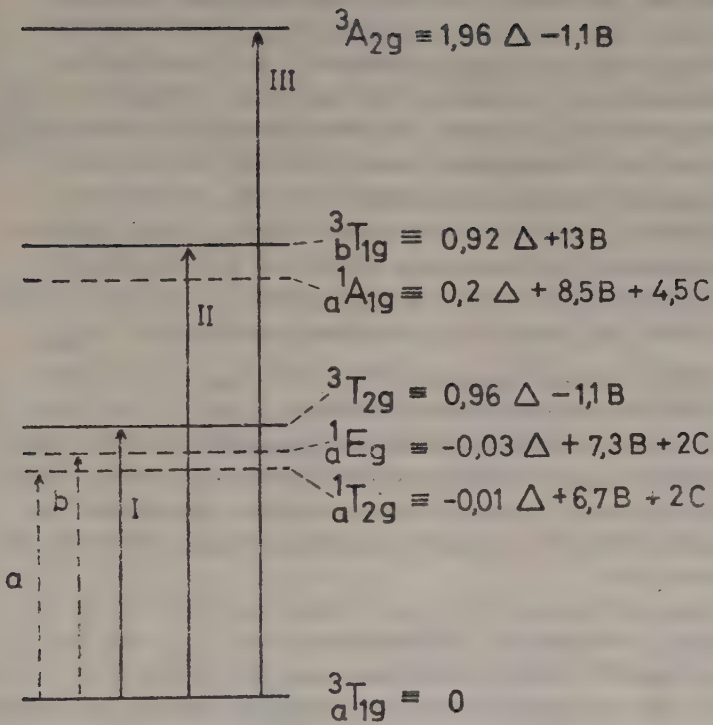


Abb. 11: Termschema für V^{3+} in oktaedrischer Koordination ($\Delta/B=20$)

1.2.2. Tetragonale Symmetrien

Eine Verzerrung der Oktaeder entlang der vierzähligen Achse hat zur Folge, daß sich dem kubischen Kristallfeld eine tetragonale Komponente $V'_{\text{tetr.}}$ überlagert, die die kubischen Terme aufspaltet. Die quantitative Rechnung für D_{4h} -Symmetrie ist von J.R. Perumareddi [54] durchgeführt und in Form von Matrixelementen publiziert worden. Die Termenergien lassen sich mit Hilfe eines geeigneten Programms erhalten, wobei Dq , Ds und Dt in Δ , δ_1 - und δ_2 -Parameter umgerechnet wurden. Detaillierte Überlegungen zur Umrechnung sowie die vollständigen Matrixelemente befinden sich im Anhang (siehe Kap. VIII). Auf Grund des Jahn-Teller-Theorems spaltet der ${}^3a_{1g}$ in einen 3E_g und ${}^3A_{2g}$ auf, wobei der ${}^3A_{2g}$ als einfach bahnentarteter Term Grundzustand sein muß. Diese Termreihenfolge entspricht einer tetragonalen Weitung der Oktaeder, d.h. die Aufspaltungsparameter δ_1 und δ_2 sind positiv. Abb. 12 stellt das qualitative Termschema der Triplett-Terme bei vergleichsweise geringer tetragonaler Weitung dar.

Die Aufspaltung des ${}^3a_{1g}$ ist näherungsweise durch $3\delta_2$ gegeben, während die Aufspaltungen der ${}^3T_{2g}$ - und ${}^3b_{1g}$ -Terme durch δ_1 und δ_2 bestimmt sind und zusätzlich durch die starke Abstoßung der benachbarten ${}^3b, cE_g$ -Spaltterme über das Nichtdiagonalglied $\bar{3}\delta_1$ (siehe Anhang) beeinflusst werden.

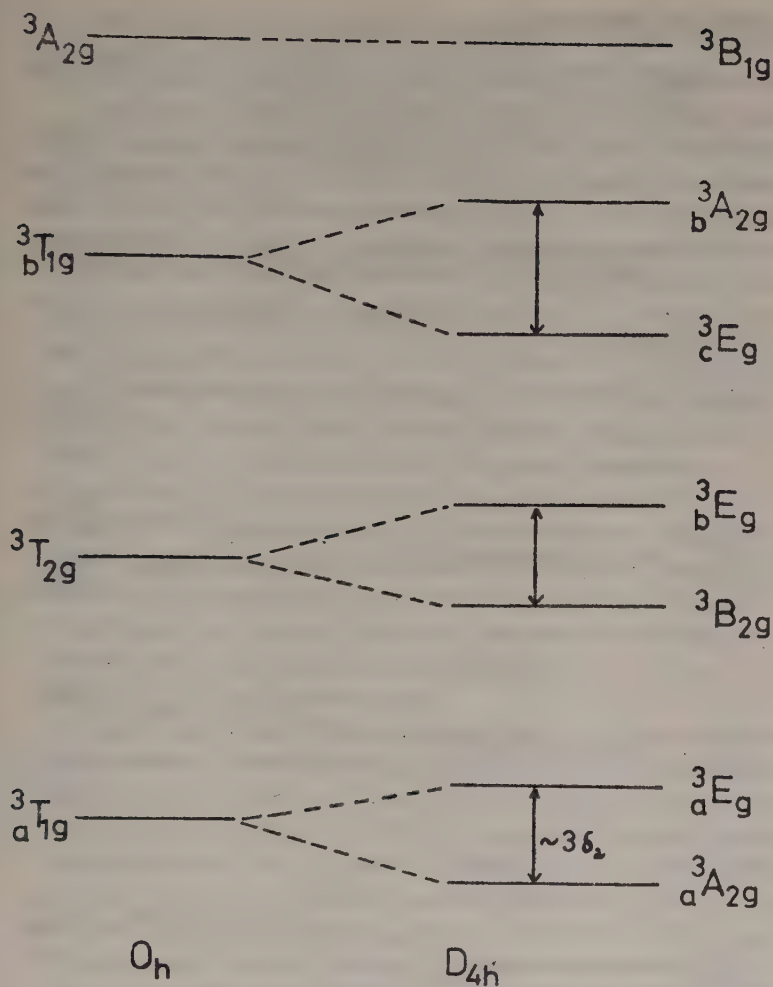


Abb.12 : Termschema des V^{3+} -Ions in tetragonaler Symmetrie (Weitung)

1.2.3. Trigonale Symmetrien

Die trigonale Verzerrung eines Oktaeders erfolgt entlang der dreizähligen Achse, wobei die Aufspaltungen der kubischen Terme nur mit den vollständigen Matrixelementen von J.R. Perumareddi [55] beschrieben werden können ($\xi=0$, siehe Kap. VIII). Das Jahn-Teller-Theorem fordert einen einfach bahnentarteten Grundterm, so daß diese Bedingung nur bei einer trigonalen Weitung der Oktaeder erfüllt ist. In Abb. 13 ist das qualitative Termschema für diesen Fall dargestellt.

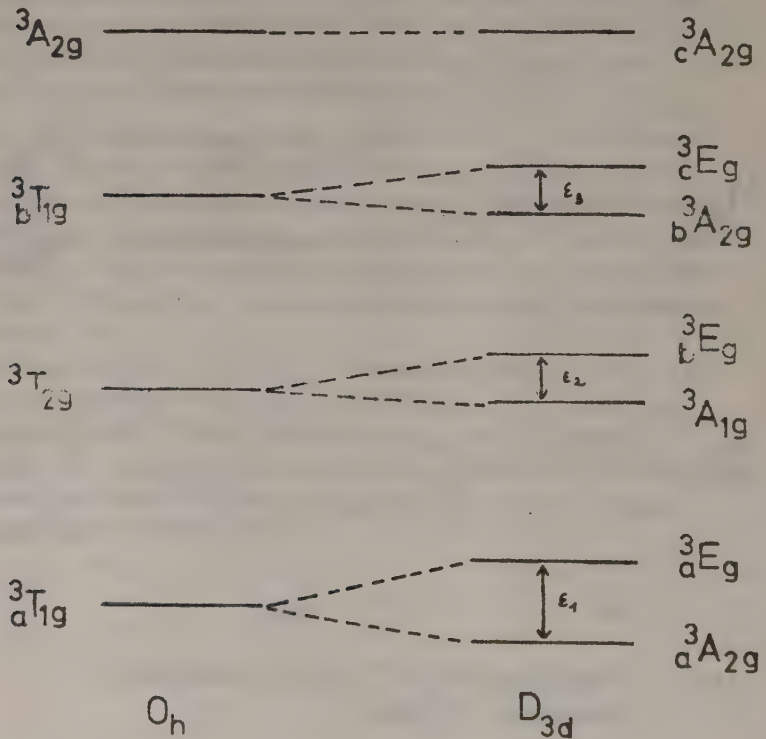


Abb. 13 : Termschema für trigonale Weitung, $\xi=0$
nur Triplett-Terme

Die Umrechnung der trigonalen Parameter D_6 und D_2 in die Größen v und v' [47] erfolgt mit den Beziehungen

$$v = 3D_6 + 20/3D_2 \text{ und } v' = \sqrt{2}(D_6 - 5/3D_2),$$

während sich die Ligandenfeldstärke Δ mit $10Dq$ über

$$\Delta = 10Dq - 35/9D_2$$

korrelieren läßt.

2.4. Ligandenfeldspektren der Chloro-Verbindungen

In der Diplomarbeit [56] wurden kubische Elpasolithe des Typs $A_2BVC l_6$ mit $A = Cs, Rb, K$ und $B = K, Na$ dargestellt und ligandenfeldspektroskopisch vermessen. Bei RT und auch 77K konnte jedoch keine Aufspaltung der Hauptbanden beobachtet werden, da vermutlich die axiale Komponente in diesen Verbindungen zu gering ist. Zwischen 7000 und 10000cm^{-1} sollten die beiden Singulett-Terme $^1a_{Eg}$ und $^1a_{T_{2g}}$ liegen, doch sind diese intensitätsschwachen Banden vermutlich in allen Spektren unter dem Anstieg zur ersten Hauptbande verborgen. Auch die 77K-Spektren können die beiden Singulett-Terme nicht auflösen, so daß keine B_{35} -Werte (t_{2g}^2) bestimmbar sind.

Die Auswertung der Ligandenfeldparameter obiger Chloro-Verbindungen ergab, daß die Δ -Werte in einem Bereich von $12500 \pm 200\text{cm}^{-1}$ liegen, während die Ligandenfeldstärke des VCl_3 mit 13750cm^{-1} erheblich nach höheren Wellenzahlen verschoben ist. Die B_{35} -Werte können für alle Verbindungen mit $530 \pm 10\text{cm}^{-1}$ angegeben werden. Im Falle des $Cs_3V_2Cl_9$ sollten in Analogie zum $Cs_3Cr_2Cl_9$ (siehe Kap. II, 1) die V_2Cl_9 -Doppeloktaeder trigonal verzerrt sein. Diese strukturell vorgegebene Verzerrung macht es wahrscheinlich, daß der Jahn-Teller-Effekt (V^{3+} -Ion) der trigonalen Ligandenfeldkomponente folgt.

Die Remissionsspektren bei RT und 77K (siehe Abb. 14) zeigen jedoch keine Aufspaltung der beiden Hauptbanden, so daß die Δ - und B_{35} -Werte näherungsweise mit den kubischen Energiegleichungen berechnet werden können.

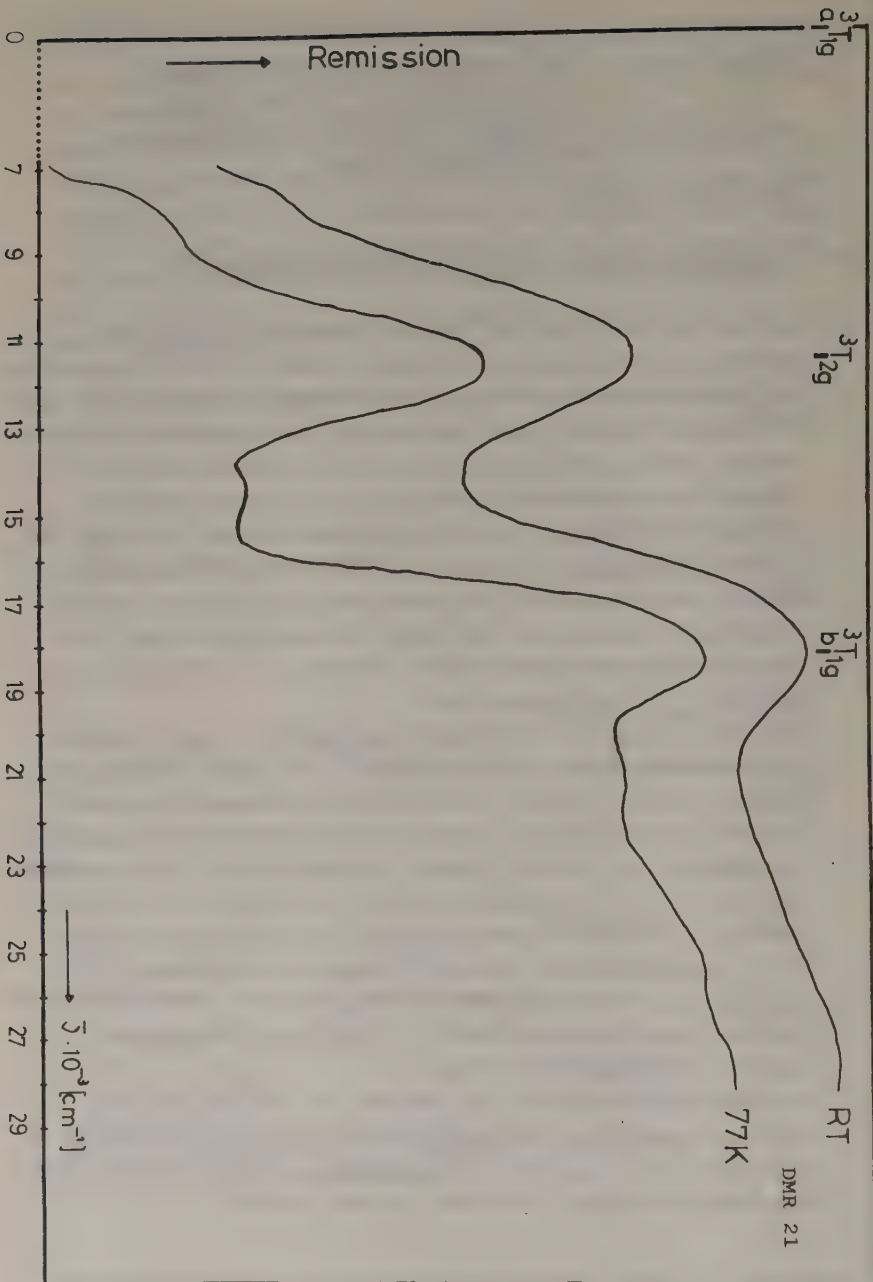


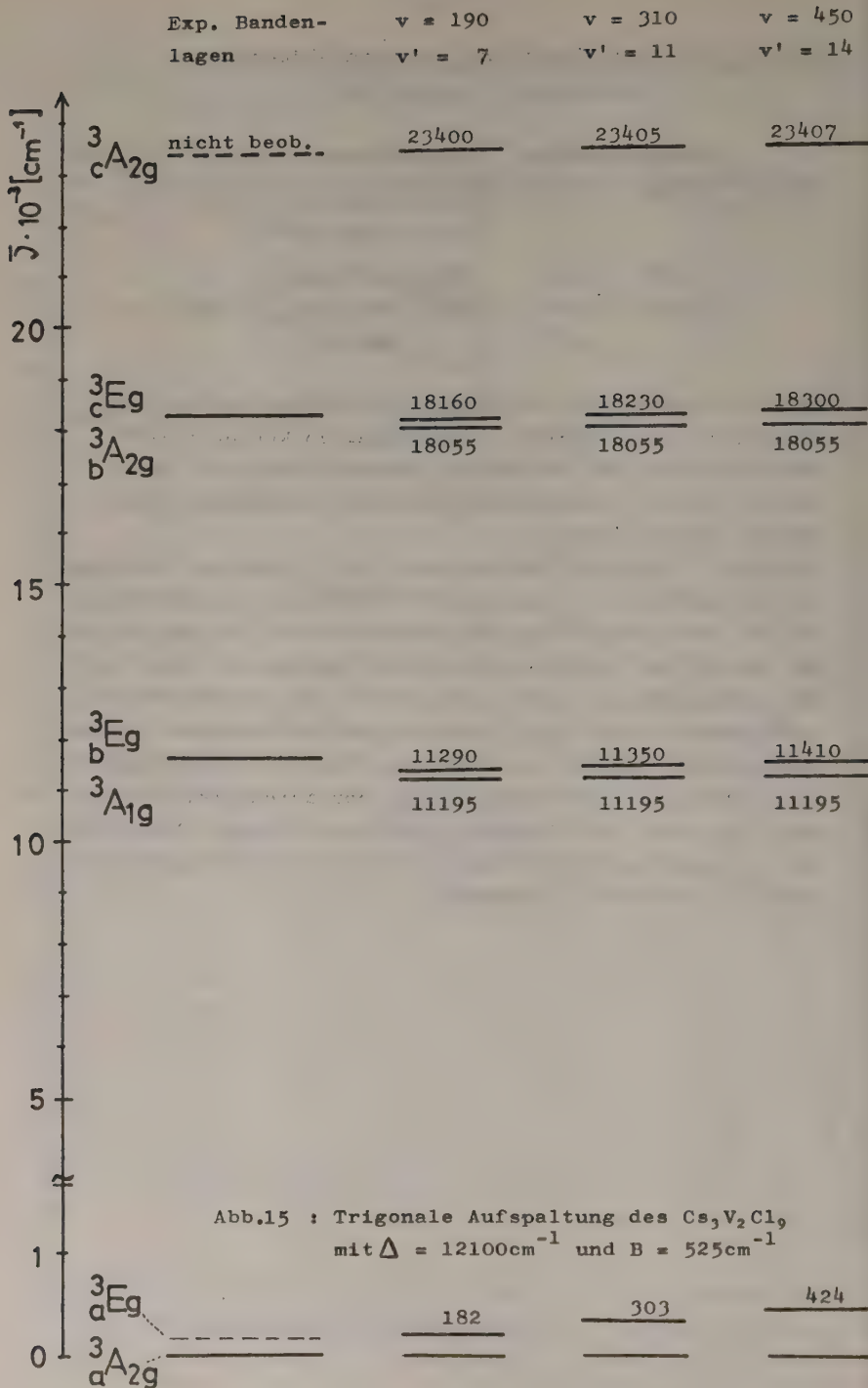
Abb. 14: Remissionsspektrum des $\text{Cs}_3\text{V}_2\text{Cl}_9$ bei RT und 77 K

Tabelle 11: Bandenlagen und Ligandenfeldparameter
von $\text{Cs}_3\text{V}_2\text{Cl}_9$

	Bandenlagen/ cm^{-1}		Meßbedingungen	Δ/cm^{-1}	B_{35}/cm^{-1}
$\text{Cs}_3\text{V}_2\text{Cl}_9$	11000	17900 [11]	EK-Messung mit pol. Licht (RT)	12000	525
	11400	18100	RT	12500	525
	11600	18300	77K		
			DMR 21		

Ist aus magnetischen Messungen die Aufspaltung des $^3\text{aT}_{1g}$ -Grundterms experimentell zugänglich, so können durch geeignete Wahl der trigonalen Parameter v und v' die Bandenlagen der angeregten Spaltterme berechnet werden (vergl. Kapitel VIII).

In Abb. 15 sind die beobachteten und berechneten Termlagen für verschiedene v - und v' -Werte des $\text{Cs}_3\text{V}_2\text{Cl}_9$ zusammengestellt. Die Aufspaltung des Grundzustandes ist ~~in~~ etwa um den Faktor zwei größer als die der angeregten Terme, so daß es bei mäßigen Aufspaltungen des $^3\text{aT}_{1g}$ ($\sim 300\text{-}800\text{cm}^{-1}$) nicht möglich sein wird, eine trigonale Komponente in den Ligandenfeldspektren nachzuweisen. Die dritte Hauptbande sollte als zwei-Elektronensprung sehr intensitätsschwach sein und unter dem CT-Anstieg verborgen liegen. Nimmt man ein B_{33} von etwa 500cm^{-1} an, so wird dieser Übergang bei 23000 bis 24000cm^{-1} berechnet.



2.5. Ligandenfeldspektren der Fluoro-Verbindungen Gering verzerrte V-III-Komplexe

Die Deutung der Ligandenfeldspektren von V-III-Fluoriden ist bereits in der Literatur sehr ausführlich beschrieben, doch führte die Zuordnung einer langwelligen Bande bei 10200cm^{-1} zu sehr unterschiedlichen Interpretationen. Ballhausen und Winter [57] argumentieren mit einer großen trigonalen Komponente, die den ${}^1\text{aT}_{2g}$ in einen ${}^1\text{E}_g$ und ${}^1\text{A}_{1g}$ aufspaltet, so daß die Wechselwirkung zwischen dem ${}^1\text{E}_g({}^1\text{T}_{2g})$ - und dem dicht benachbarten ${}^1\text{E}_g({}^1\text{aE}_g)$ -Term (Abb.11) den letztgenannten Term auf 10200cm^{-1} verschieben könnte. Der zweite ${}^1\text{E}_g({}^1\text{T}_{2g})$ bzw. der ${}^1\text{A}_{1g}$ -Term werden zu 8700 sowie 9200cm^{-1} berechnet. Im Ligandenfeldspektrum konnte jedoch nur die Bande bei 10200cm^{-1} beobachtet werden; außerdem sollte eine trigonale Komponente dieser Größe ($\nu \approx 3300\text{cm}^{-1}$) eine deutliche Aufspaltung der Hauptbanden zur Folge haben, die jedoch in den Spektren nicht festzustellen ist.

Allen und Warren [58] ordnen diese Bande dem Übergang ${}^3\text{aT}_{1g} \rightarrow {}^1\text{E}_g, {}^1\text{T}_{2g}$ zu, wobei zur Anpassung ein $\text{B}_{55}(\text{t}_{2g}^2)$ von 700cm^{-1} zugrunde gelegt wurde.

Meine IR- und ESR-Untersuchungen an einigen Fluoro-Verbindungen haben eindeutig gezeigt, daß sehr leicht geringe Mengen $\text{V}^{\text{IV}}\text{-O}^{2+}$ in das Gitter eingebaut werden können, so daß auf Grund der großen axialen Komponente der VOF_5 -Oktaeder eine massive Aufspaltung des oktaedrischen ${}^2\text{T}_{2g}$ -Terms möglich ist.

Betrachtet man das LF-Spektrum des $\text{K}_2\text{Na-Ti}_{0,9}\text{V}_{0,1}\text{OF}_5$ (Abb.16), so fällt die intensitätsstarke Bande bei 9500cm^{-1} auf, die dem Übergang ${}^2\text{B}_{2g} \rightarrow {}^2\text{E}_g$ zugeordnet werden kann und somit ein 3b_2 von 9500cm^{-1} ergibt. Mit dem Verhältnis $4\text{b}_1/3\text{b}_2 \approx 3,5$ (vergl.Kap. V) läßt sich die Größe 4b_1 näherungsweise zu 33000cm^{-1} abschätzen, so daß der im Spektrum nicht zu beobachtende dritte Übergang bei etwa 49000cm^{-1} erwartet wird, wenn die Bande bei 15800cm^{-1} als ${}^2\text{B}_{1g}$ angenommen wird. Die in den Ligandenfeldspektren der VF_6^{3-} -Verbindungen beobachtete breite Bande zwischen

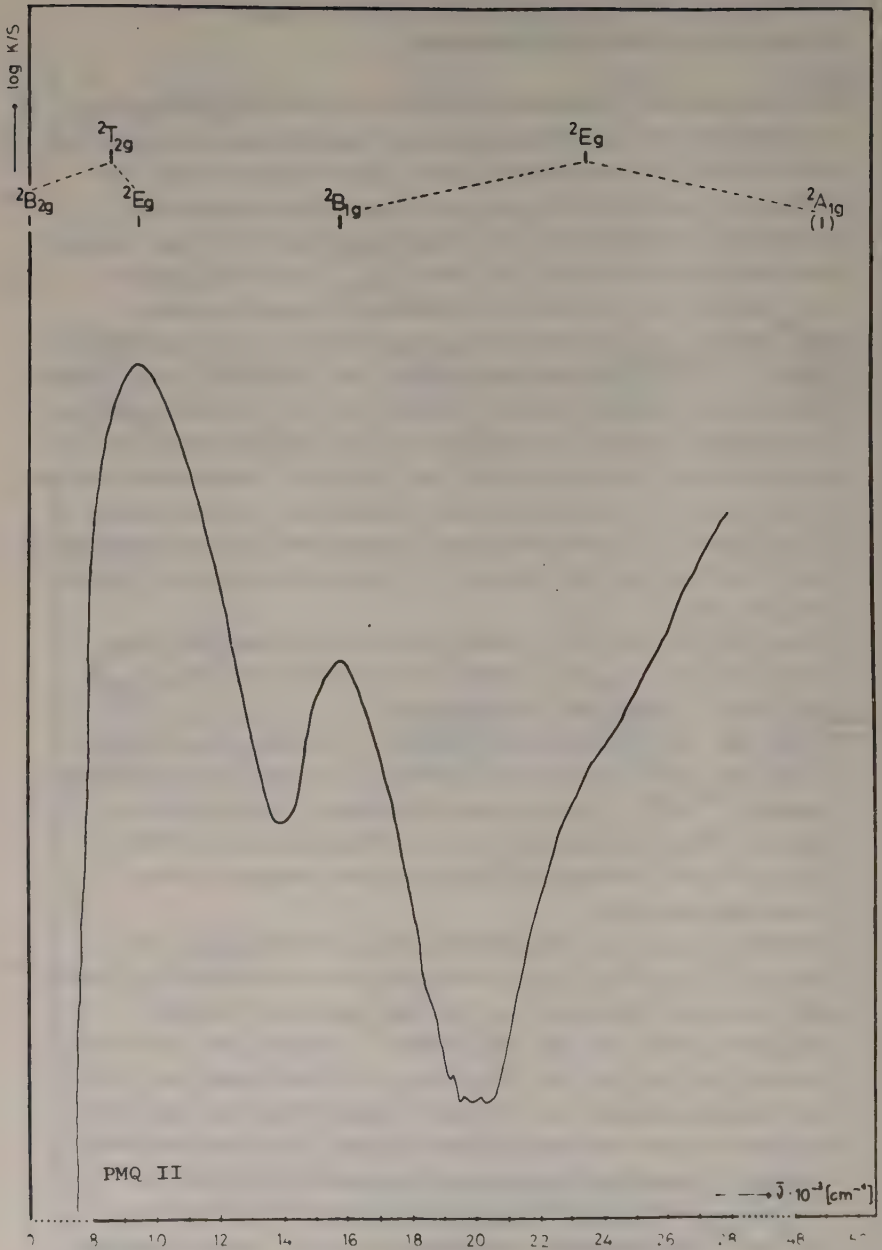


Abb.16: LF-Spektrum des $K_2NaTi_{0.9}V_{0.1}O_6F_3$ (RT)

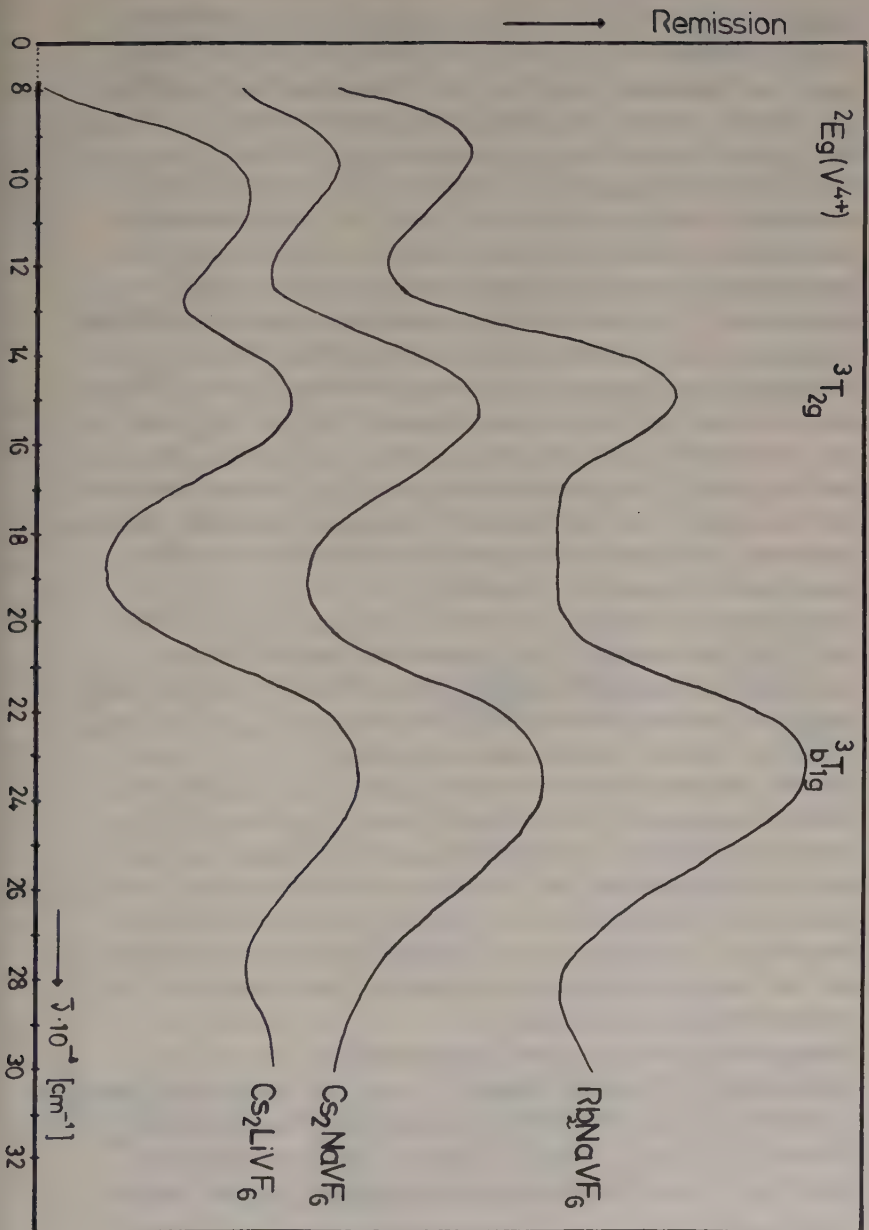


Abb.17: LF-Spektren der VF₆-Verbindungen (RT) DMR 21

9500 und 10500cm^{-1} (siehe Abb. 17) muß deshalb der ersten Bande (${}^2B_{2g} \rightarrow {}^2E_g$) des V^{4+} -Ions zugeordnet werden und dürfte wahrscheinlich kein $3 \rightarrow 1$ -Übergang des V^{3+} -Ions sein, da Übergänge innerhalb der Elektronenkonfiguration t_{2g}^2 durch schmale Banden charakterisiert sind.

Die Ligandenfeldparameter der in Tabelle 12 beschriebenen Fluoro-Verbindungen lassen sich mit den Termgleichungen kubischer Symmetrie ermitteln (Abb. 11). Die Δ -Werte der VF_6 -Komplexe liegen in einem Bereich von $16200 \pm 200\text{cm}^{-1}$, während die Ligandenfeldstärke des VF_3 mit 15240cm^{-1} um etwa 1000cm^{-1} zu tieferen Wellenzahlen verschoben ist. Die B_{35} -Werte aller Verbindungen unterscheiden sich nur sehr geringfügig voneinander und können mit $640 \pm 10\text{cm}^{-1}$ angegeben werden. Die dritte Hauptbande (${}^3A_{1g} \rightarrow {}^3A_{2g}$) sollte bei etwa 31000cm^{-1} beobachtet werden, wenn ein $B_{33}(eg^2)$ von ca. 600cm^{-1} zugrunde gelegt wird. In einigen Spektren ist zwischen 30600 und 3100cm^{-1} eine sehr schwache Schulter sichtbar, doch kann eine sichere Zuordnung dieses Übergangs nicht vorgenommen werden.

Berücksichtigt man die von Murray und Machin [36] beim $(NH_4)_3VF_6$ aus magnetischen Messungen ermittelte Aufspaltung des Grundterms (${}^3A_{1g}$) von 160cm^{-1} (${}^3A_{2g}$ -Grundterm), so lassen sich die Spaltbanden der ${}^3T_{2g}$ - und ${}^3A_{1g}$ -Terme bei axialer Verzerrung berechnen.

Bei der Annahme einer tetragonalen Weitung wurden die Matrixelemente mit $\Delta = 16100\text{cm}^{-1}$ und $B_{35} = 650\text{cm}^{-1}$ (Tab. 12) sowie $3b_2 = 160\text{cm}^{-1}$ und einem b_1/b_2 -Verhältnis von 2,5 bzw. 4,0 ausgewertet und in Form eines Termschemas zusammengestellt (siehe Abb. 18). Die maximale Separation der Spaltterme errechnet sich zu 850cm^{-1} und macht verständlich, daß die Autoren keine Aufspaltung der Hauptbanden in den LF-Spektren beobachteten.

Argumentiert man mit einer trigonalen Weitung in der C_3 -Richtung, so ist $\epsilon_1 \approx 160\text{cm}^{-1}$, d.h. die Energiedifferenzen ϵ_2 und ϵ_3 müssen auf Grund der quantitativen Rechnung kleiner als 160cm^{-1} sein, so daß in diesem Falle mit Sicherheit keine Aufspaltungen beobachtet werden können.

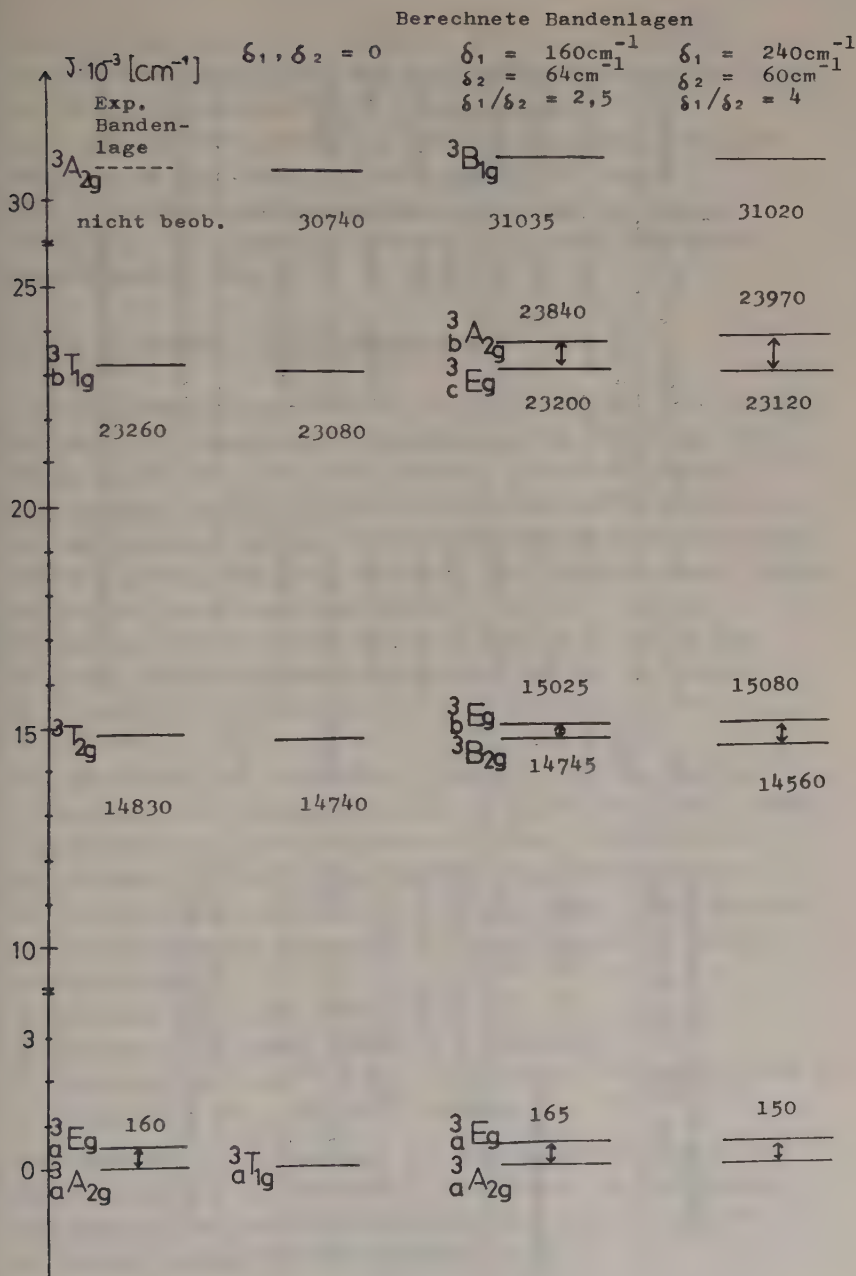


Abb.18: Tetragonale Weitung : des $(\text{NH}_4)_3\text{VF}_6$ mit
 $\Delta = 16100\text{cm}^{-1}$ und $B = 650\text{cm}^{-1}$

Tabelle 12: Bandenlagen einiger V-III-Fluoride

Verbindung	Bandenlagen/cm ⁻¹	Ligandenfeldparameter/cm ⁻¹ und Bemerkungen			
	(a)	(I)	(II)	(III)	
VF ₃	10500 (schmal)	14000	22400	-	$\Delta = 15240$; B ₃₅ = 643 [59]
Cs ₂ KVF ₆	9300 (breit)	14800	23200	30600	$\Delta = 16070$; B ₃₅ = 645 [59]
K ₃ VF ₆	10200 (breit)	14800	23250	-	10Dq = 16100; B ₃₅ = 648 [60]
(NH ₄) ₃ VF ₆	10200	14800	23000	-	10Dq = 15850 [57]
	10260	14830	23260	-	10Dq = 16080; B ₃₅ = 652 [36]
Rb ₂ NaVF ₆	9400 (breit)	14800	23200	-	RT, PMQ II
Cs ₂ NaVF ₆	9600 (breit)	15200	23300	-	} eigene Messungen RT, DMR 21
Cs ₂ LiVF ₆	10300 (sehr breit und intensiv)	14900	23300	29700	
				30800 (sh)	
Zuordnung	${}^3_{aT_{1g}} \rightarrow {}^1_{aE_g}, {}^1_{aT_{2g}}$	${}^3_{T_{2g}}$	${}^3_{bT_{1g}}$	${}^3_{A_{2g}}$	Übergang (a) ist sehr unsicher, da V ^{IV} -O-Bildung

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die beobachtete Bande bei $9500-10500\text{cm}^{-1}$ mit größter Wahrscheinlichkeit der ersten Bande des VOF_6^{3-} zuzuordnen ist.

Eine sichere Beobachtung der dritten Hauptbande ist nicht möglich, so daß keine B_{33} -Werte zugänglich sind.

Die vorhandene axiale Komponente in allen VF_6^{3-} -Verbindungen ist zu gering, um eine Aufspaltung der Hauptbanden zu bewirken.

Stark verzerrte V-III-Verbindungen

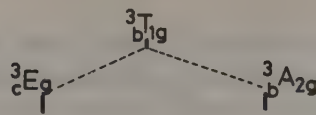
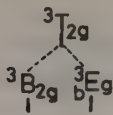
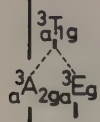
Die Ligandenfeldspektren der AVF_6 -Verbindungen ($A=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) zeigen sehr ausgeprägte Aufspaltungen der ${}^3\text{T}_{2g}$ - und ${}^3\text{aT}_{1g}$ -Terme (siehe Abb. 19), die sich nur mit einer großen tetragonalen Verzerrung der Oktaeder innerhalb der Wirtsgitter erklären lassen. Diese AVF_6 -Komplexe kristallisieren nämlich analog den entsprechenden AFef_6 -Verbindungen, deren Strukturen sehr genau beschrieben sind [41, 42, 43].

In diesen Gittern liegen gewellte Schichten aus in der ab-Ebene eckenverknüpften Oktaedern vor, die vermutlich wie im $\text{K}(\text{Cs})\text{FeF}_6$ tetragonal verzerrte Einzeloktaeder enthalten.

Die Anpassung der in Tabelle 13 angegebenen Bandenlagen erfolgt mit den Matrixelementen von Perumareddi [54], wobei entsprechend einer tetragonalen Weitung, δ_1 und δ_2 positiv zu setzen sind (vergleiche Anhang). Ausgehend von den oktaedrischen V-III-Fluoriden sind folgende Ligandenfeldparameter für eine Anpassung der experimentellen Bandenlagen sinnvoll:

Δ zwischen 16000 und 15000cm^{-1} }
 B zwischen 650 und 600cm^{-1} } siehe Tabelle 12
 δ_1/δ_2 zwischen 4 und 2 (siehe Mn^{3+} -Fluoride Seite 171)
 δ_1 wird von 0 bis $\pm 2000\text{cm}^{-1}$ variiert.

Berücksichtigt man zunächst nur die Diagonalenergien der Matrixelemente, so können mit den in Abb. 20 angegebenen Energiegleichungen die Bandenlagen der AVF_6 -Verbindungen in erster Ordnung abgeschätzt werden.



→ log K/S

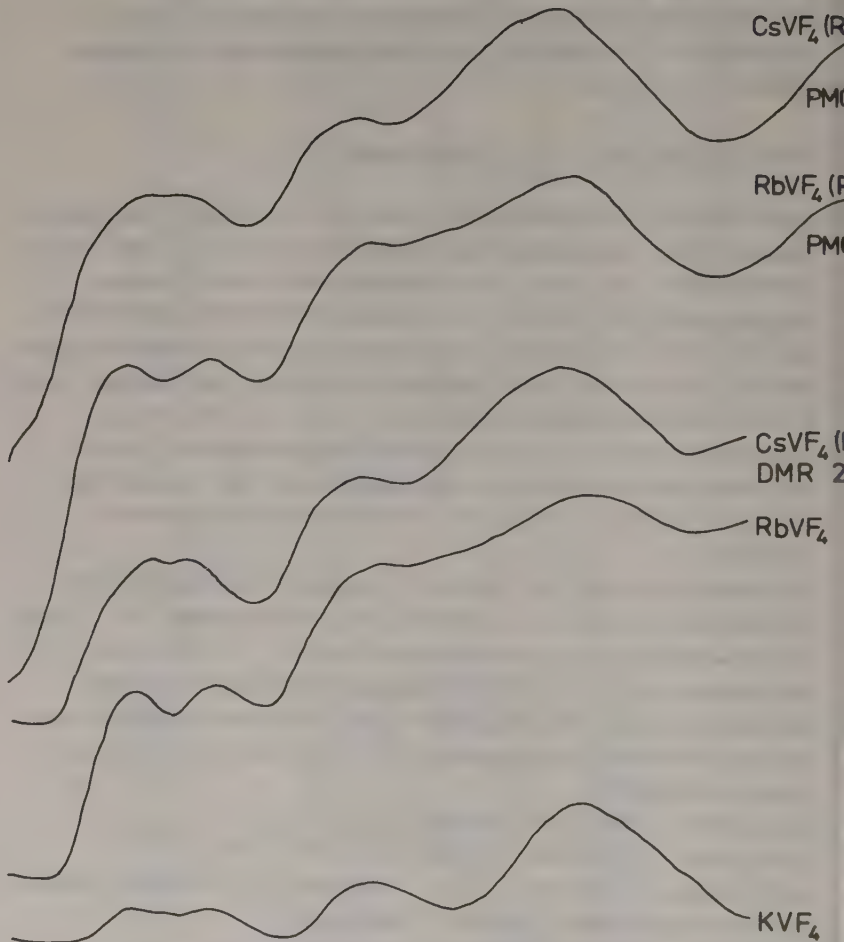


Abb. 19: LF-Spektren der AVF₄-Verbindungen

→ $\bar{\nu} \cdot 10^{-3} [\text{cm}^{-1}]$

0 10 12 14 16 18 20 22 24 26 28 30 32

Tabelle 13: Bandenlagen und Aufspaltungen der AVF_4 -Verbindungen

AVF_4 -Komplexe	Bandenlage/ cm^{-1}				Meßbedingung	Größe der Aufspaltung/ cm^{-1}	
	(I)	(II)	(III)	(IV)		(II)-(I)	(II)-(III)
KVF_4	13400	15500	19800	25300	RT, DMR 21	2100	5500
$RbVF_4$	13400	15600	20200 (sh)	25500	RT, DMR 21	2200	5300
	13300	15400	20000	25200	RT, PMQ II	2100	5200
$CsVF_4$	~13900	~14800	19500	24900	RT, DMR 21	~1000	5400
	~13600	~14800	19500	24800	RT, PMQ II	~1200	5300

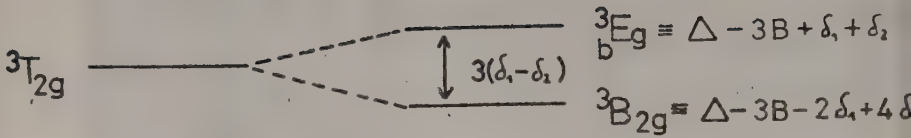
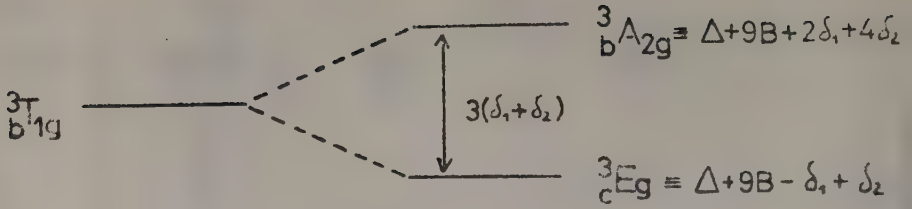


Abb.20 : Qualitatives Termschema des v^{3+} in D_{4h} -Symmetrie
 (Weitung, ohne Berücksichtigung der Nichtdiagonal-
 Elemente)

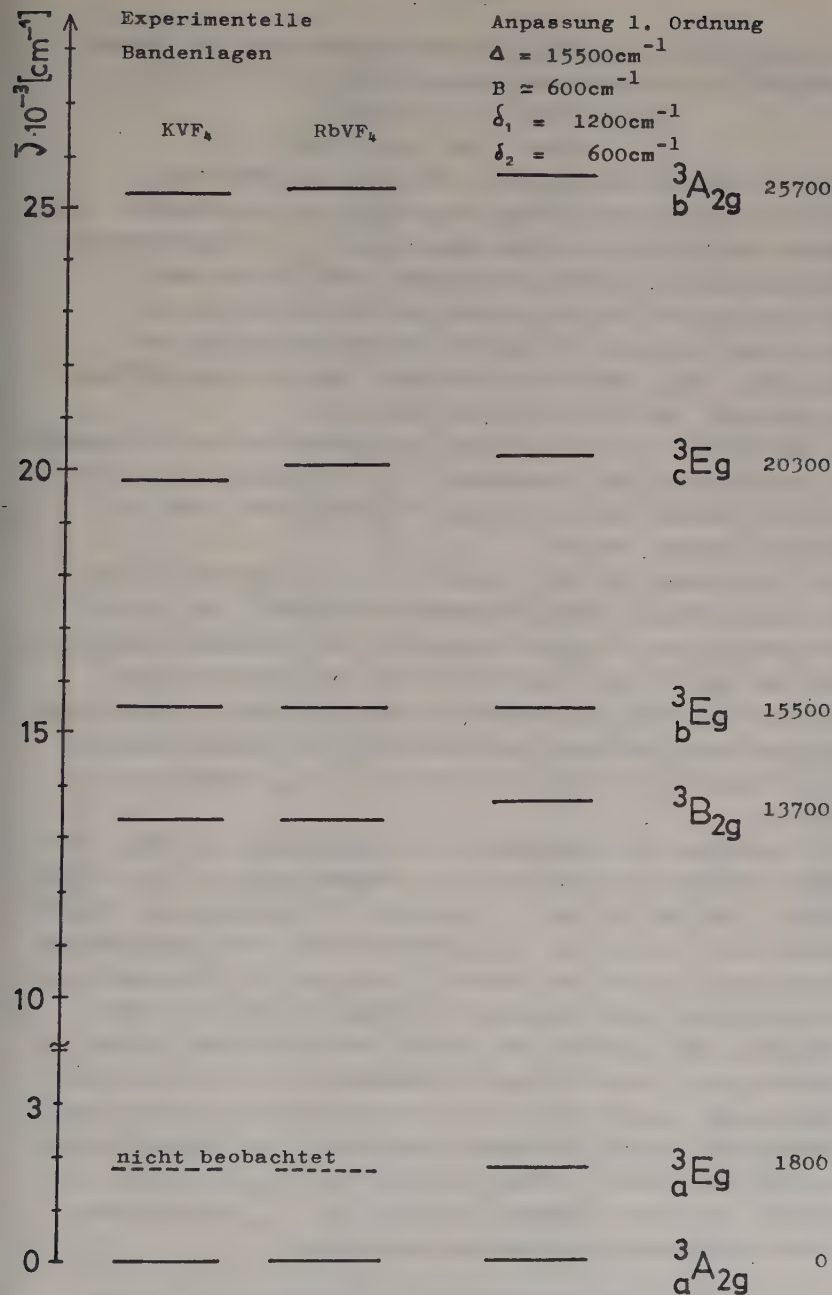


Abb.21 : Anpassung 1. Ordnung für $K(Rb)VF_4$

Die Ligandenfeldspektren der Verbindungen $K(Rb)VF_6$ lassen sich auf dieser Basis gut anpassen, wenn die Parameter

$$\Delta = 15500\text{cm}^{-1}, B = 600\text{cm}^{-1}, \\ \delta_1 = 1200\text{cm}^{-1} \text{ und } \delta_2 = 600\text{cm}^{-1}$$

zugrunde gelegt werden (siehe Abb. 21). Im Falle des $CsVF_6$ ist keine vernünftige Anpassung der beobachteten Banden möglich, da die Spaltterme des ${}^3T_{2g}$ im Ligandenfeldspektrum nicht eindeutig aufzulösen sind (siehe Abb. 19).

Die Rechnung mit den vollständigen Matrixelementen hat zur Folge, daß sich die beiden 3E_g -Spaltterme aus dem ${}^3T_{2g}$ bzw. ${}^3b_{1g}$ sehr stark abstoßen, wenn der Aufspaltungsparameter δ Werte über 500cm^{-1} annimmt.

In den Abb. 22 und 23 sind die Abhängigkeiten der tetragonalen Spaltbanden von den Parametern δ_1 und B dargestellt, wenn für $\Delta = 15500\text{cm}^{-1}$ und ein δ_1/δ_2 -Verhältnis von 4 bzw. 2 zugrunde gelegt werden.

Die Spaltbanden des ${}^3T_{2g}$ ändern sich in ihrer Energie nur sehr geringfügig, wenn der B -Wert von 640cm^{-1} auf 550cm^{-1} erniedrigt wird, die Spaltterme des ${}^3b_{1g}$ hingegen verschieben sich um etwa 1000cm^{-1} nach kleineren Wellenzahlen. Die Verringerung des δ_1/δ_2 -Verhältnisses von 4 auf 2 (siehe Abb. 23) hat zur Folge, daß mit zunehmendem δ_1 die Aufspaltung des ${}^3T_{2g}$ -Terms kleiner wird, während die ${}^3b_{1g}$ -Aufspaltung anwächst.

Die Anpassung der experimentellen Bandenlagen des KVF_6 und $RbVF_6$ erfolgte mit verschiedenen Parametersätzen (Δ , B , δ_1/δ_2 und δ_1) und ist in Abb. 24 für $\delta_1/\delta_2 = 4$ dargestellt. Wählt man Δ - und B -Werte, die den oktaedrischen V-III-Verbindungen entsprechen (16000 bzw. 640cm^{-1}), so wird der 3E_g -Spaltterm wesentlich zu hoch berechnet ($\sim 2500\text{cm}^{-1}$). Erst die Verringerung des B -Wertes auf 550cm^{-1} und ein Δ von 15500cm^{-1} ergeben eine bessere Übereinstimmung mit den beobachteten Bandenlagen (siehe Abb. 24). Die tetragonalen Aufspaltungsparameter δ_1 und δ_2 errechnen sich für diesen Parametersatz zu 1200 bzw. 300cm^{-1} . Eine weitere Verringerung der Δ - bzw. B -Werte ist nicht sinnvoll, da sich die ${}^3T_{2g}$ -Spaltbanden zu noch tieferen Wellenzahlen verschieben.

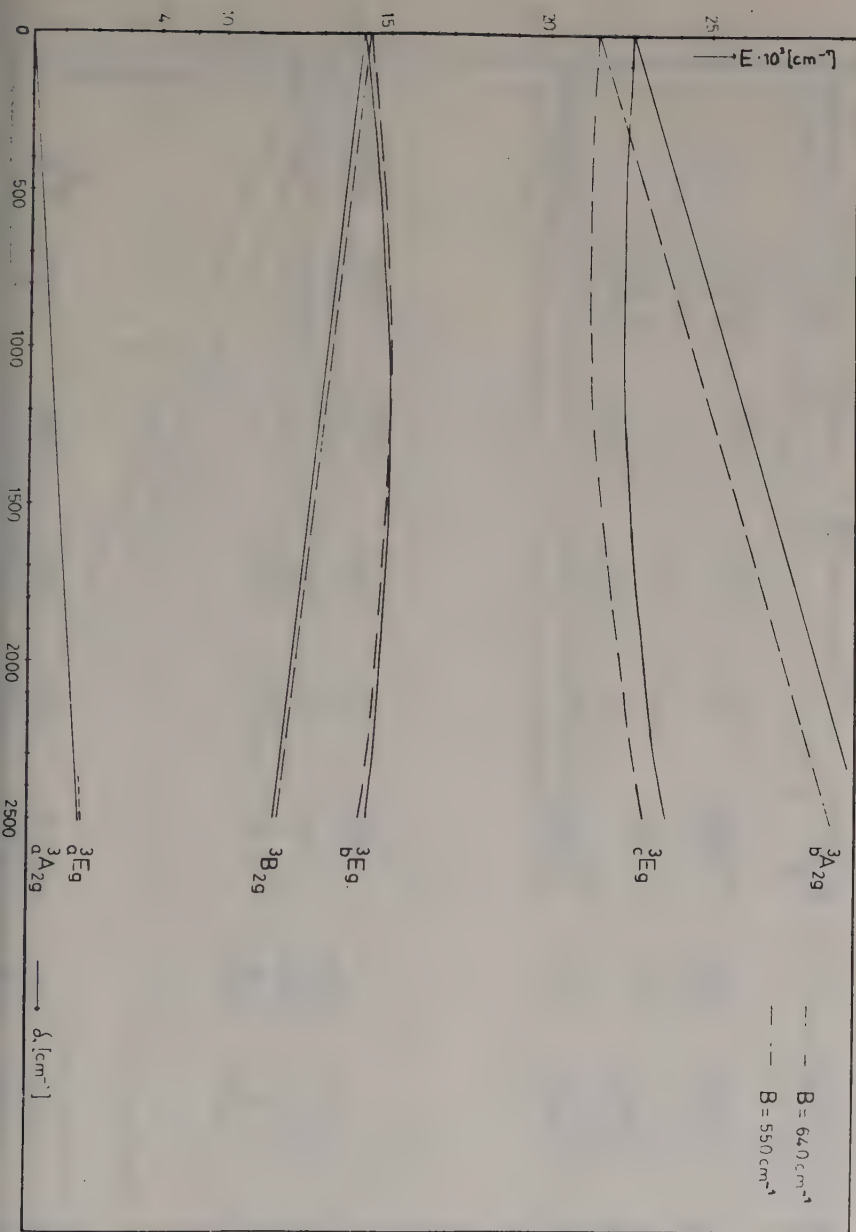


Abb.22: Abhängigkeit der tetragonalen Spaltbanden von δ_1 und B für $\delta_1/\delta_2 = 4$

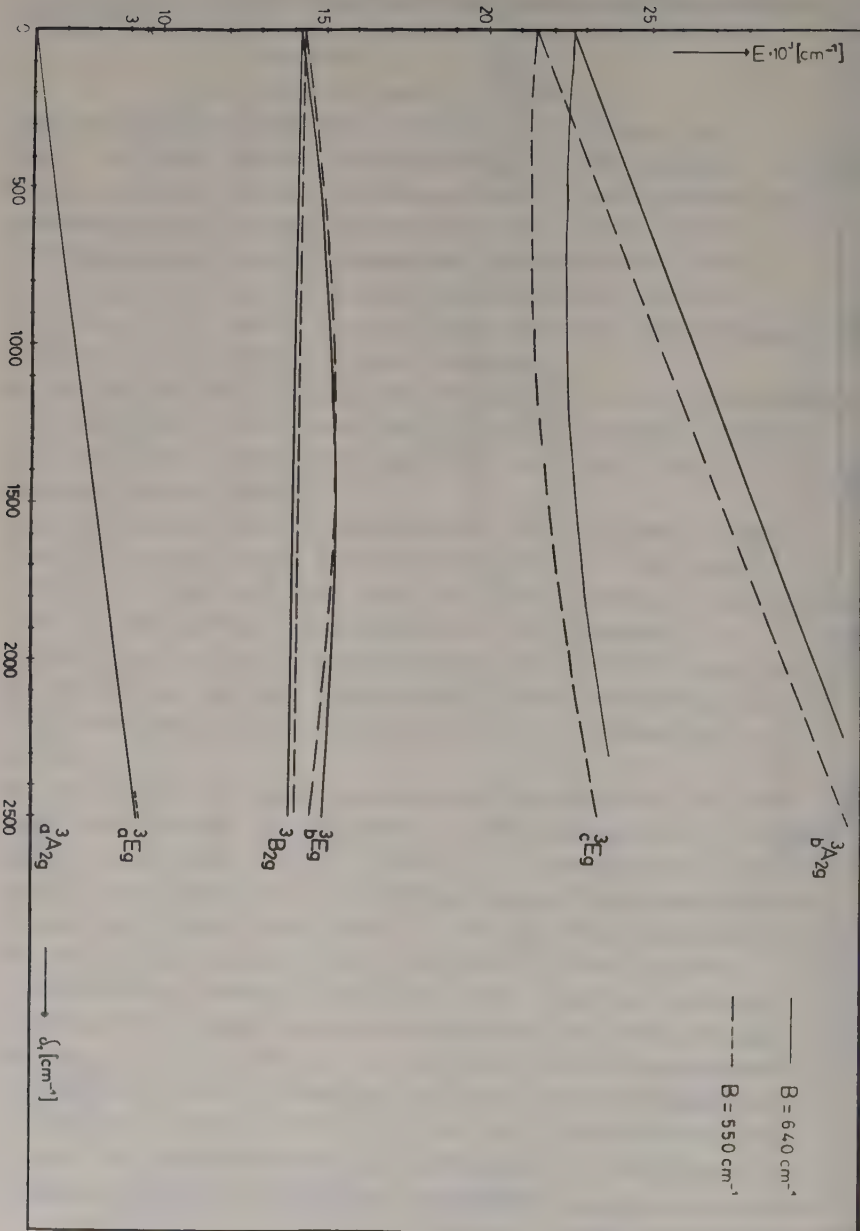
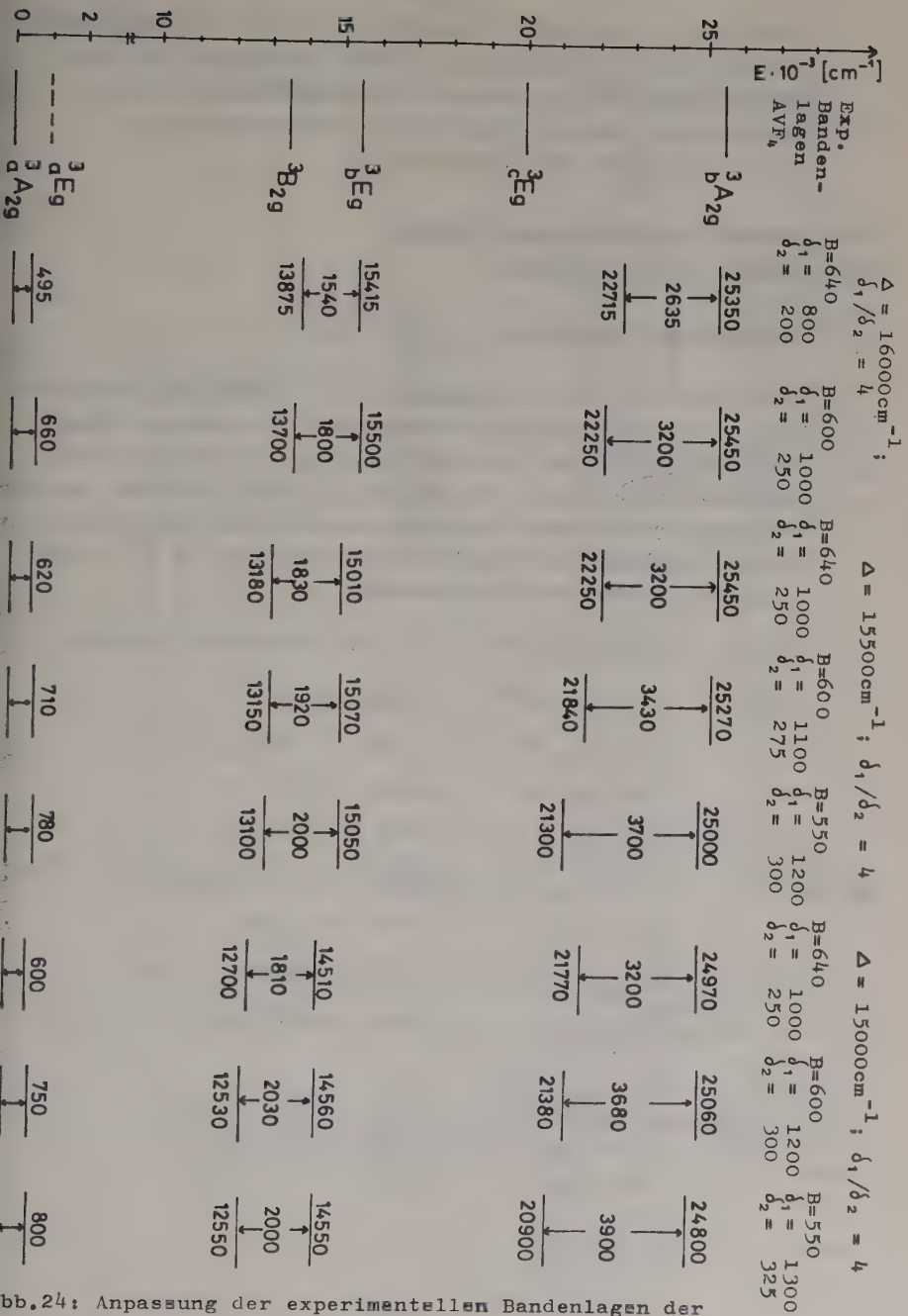


Abb.2): Abhängigkeit der tetragonalen Spaltbanden von δ_1 und B für $\delta_1/\delta_2 = 2$



bb.24: Anpassung der experimentellen Bandenlagen der K- und RbVF_k-Verbindungen

Abschließend sei noch zu bemerken, daß die von den regulär oktaedrischen Verbindungen gewohnte Genauigkeit der Anpassung bei den tetragonalen Komplexen AVF_4 nicht mehr möglich ist, wenn man die Kristallfeldrechnung von J.R. Perumareddi [54] zugrunde legt.

1.3. Chrom-III-Chloride und Fluoride

1.3.1. Theoretische Grundlagen

Oktaedrische Symmetrie

Wie bereits in der Diplomarbeit [56] ausführlich diskutiert lassen sich aus den Matrixelementen von Tanabe und Sugano [52] für $C/B = 4$ und ein bestimmtes Δ/B -Verhältnis Termgleichungen gewinnen, die die energetische Lage der einzelnen Quartett- und Dublett-Übergänge beschreiben. Für Chloro- und Fluoro-Komplexe ist ein $\Delta/B \approx 20$ vernünftig [56], so daß folgende Gleichungen resultieren:

Abb.25 : Termschema des Cr^{3+} in oktaedrischer Symmetrie

$$\begin{array}{ll}
 \text{--- (III)} & {}^4bT_{1g}(t_{2g}^1 e_g^2) = 1,84\Delta + 8,9B \\
 & {}^2cT_{1g}(t_{2g}^2 e_g^1) = 1,1\Delta + 12,5B + 3C \\
 & {}^2bE_g(t_{2g}^2 e_g^1) = 1,0\Delta + 9,8B + 3C \\
 & {}^2bT_{1g}(t_{2g}^2 e_g^1) = 1,0\Delta + 7,5B + 3C \\
 & {}^2bT_{2g}(t_{2g}^2 e_g^1) = 1,03\Delta + 6,5B + 3C \\
 & {}^2A_{1g}(t_{2g}^2 e_g^1) = 1,0\Delta + 4B + 3C \\
 \text{--- (II)} & {}^4aT_{1g}(t_{2g}^2 e_g^1) = 1,17\Delta + 6,05B \\
 \text{--- (c)} & {}^2aT_{2g}(t_{2g}^3) = 0,21\Delta + 8,4B + 4C \\
 \text{--- (I)} & {}^4T_{2g}(t_{2g}^2 e_g^1) = \Delta \\
 \text{--- (b)} & {}^2aT_{1g}(t_{2g}^3) = 0,03\Delta + 7,6B + 3C \\
 \text{--- (a)} & {}^2aE_g(t_{2g}^3) = 0,04\Delta + 6,4B + 3C \\
 \text{---} & {}^4A_{2g}(t_{2g}^3) = 0
 \end{array}$$

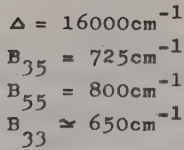


Abb.26: Termenergien für Cr^{3+} -Komplexe mit
C/B = 4 und $\Delta/B = 20$

Eine Differenzierung der B-Werte ist wiederum notwendig, da die Elektronenkonfigurationen t_{2g}^3 , $t_{2g}^2 e_g^1$ und $t_{2g}^1 e_g^2$ einen unterschiedlichen nephelauxetischen Effekt verursachen können [61], so daß die Relation

$$B_{55}(t_{2g}^3) > B_{35}(t_{2g}^2 e_g^1) > B_{33}(t_{2g}^1 e_g^2)$$

vernünftig erscheint.

Vergleicht man jedoch die B_{55} - und B_{35} -Werte von stark ionogenen Komplexen (CrF_6^{3-}), so werden diese Unterschiede im Vergleich zu $CrCl_6^{3-}$ wesentlich geringer.

Geeignete Termschemata für Cr-III-Chloride bzw. Fluoride erhält man mit den in Abb. 26 gewählten Ligandenfeldparametern Δ , B_{35} , B_{55} und B_{33} (vergleiche hierzu Kap. 1.3.2. und 1.3.3.).

Tetragonale Symmetrien

Werden die Chrom-III-Oktaeder in Richtung der vier-zähligen Achse verzerrt, so erfolgt eine Aufspaltung der kubischen Banden, deren Energielagen quantitativ mit den von J.R. Perumareddi [62] berechneten Energiematrizen beschrieben werden können. Die Matrixelemente sind wiederum in δ_1 , δ_2 und Δ -Parameter umgerechnet und im Anhang (Kapitel VIII) zusammengestellt.

Die Quartett-Terme zeigen eine der Theorie entsprechende Abhängigkeit von δ_1 und δ_2 , wobei die Größe der Aufspaltung des ${}^4T_{2g}$ und ${}^4A_{1g}$ durch die Abstoßung der ${}^4a, bE_g$ -Spaltterme über das Nichtdiagonalglied $\sqrt{3}\delta_1$ sehr empfindlich beeinflusst wird.

Einige der Dublett-Terme können näherungsweise mit kubischen Energiegleichungen angepaßt werden, da die Abhängigkeit von δ_1 und δ_2 der tetragonalen Spaltterme bis auf zwei 2E_g -Terme (aus ${}^2A_{1g}$ und ${}^2A_{2g}$) nahezu null ist.

Legt man eine tetragonale Stauchung der Oktaeder zugrunde, so sind die Größen δ_1 und δ_2 in den Matrixelementen negativ, und man erhält folgendes qualitatives Termschema:

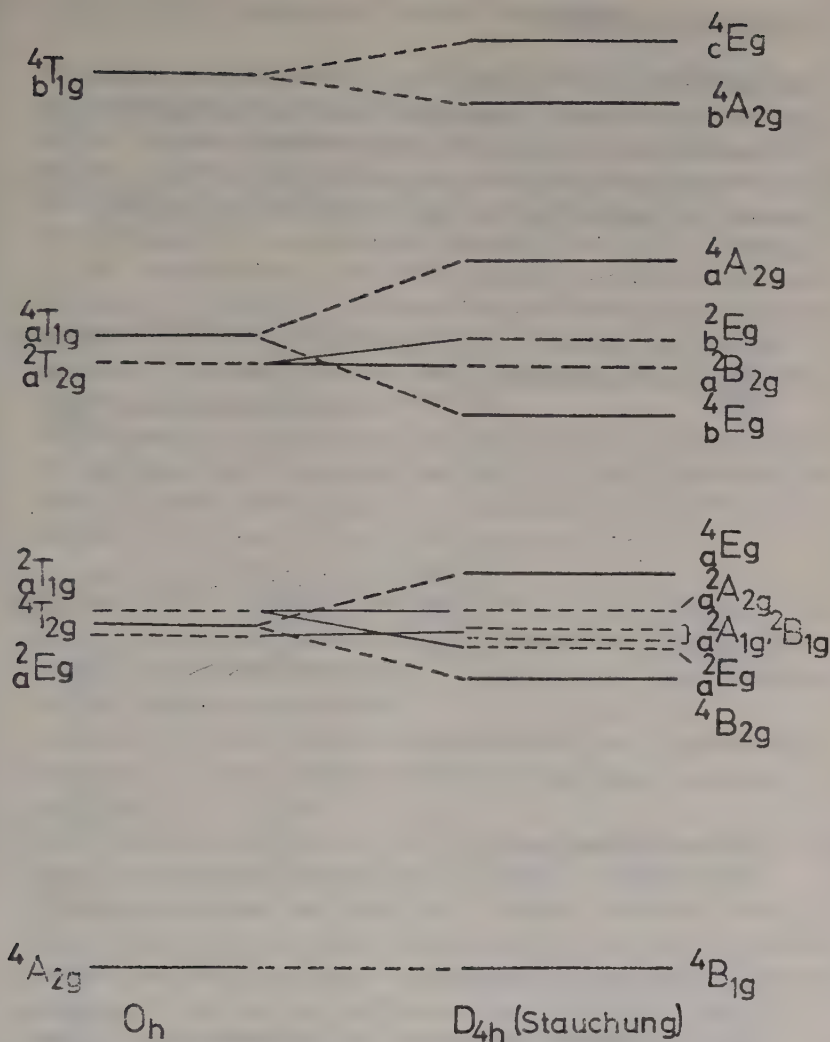


Abb. 27: Termschema des Cr^{3+} -Ions bei tetragonaler Stauchung

Trigonale Symmetrien

Die Aufspaltung der Hauptbanden bei trigonaler Symmetrie der Cr-III-Oktaeder lassen sich durch die Parameter v und v' beschreiben (vergleiche Anhang, Kapitel VIII).

Wird eine Weitung der Oktaeder entlang der C_3 -Achse angenommen, so ergibt sich das qualitative Termschema der Abb.28.

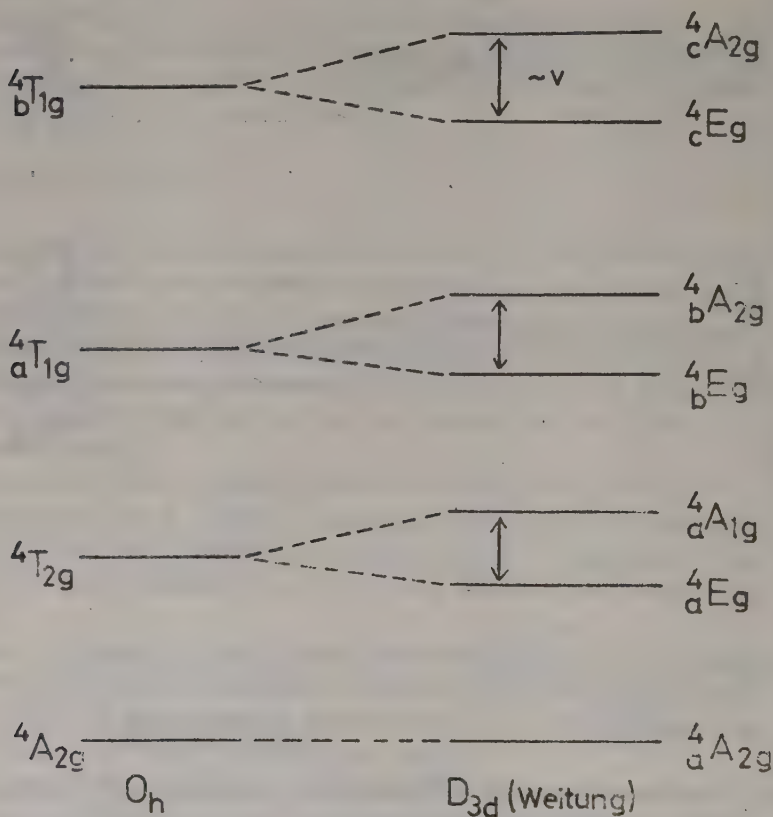


Abb.28 : Termschema der Cr-III-Komplexe bei trigonaler Weitung

2. Ligandenfeldspektren der Chloro-Verbindungen

Im Rahmen der Diplomarbeit [56] sind bereits ausführliche Untersuchungen an verschiedenen Chloro-Komplexen durchgeführt worden, doch konnten die Dublett-Terme 2aE_g , ${}^2aT_{1g}$ und ${}^2aT_{2g}$ durch RT-Messungen am PMQ II nicht aufgelöst werden. Mit Hilfe eines selbstkonstruierten Kryostaten wurden die Verbindungen $CrCl_3$, A_2BCrCl_6 , Cs_3CrCl_6 und $A_3Cr_2Cl_9$ mit A^I , B^I = Alkalimetall bei 77K nochmals vermessen. Der bis hinunter zu $13000cm^{-1}$ sehr empfindliche Photomultiplier des DMR 21 konnte die Quartett-Dublett-Übergänge um $14500cm^{-1}$ gegenüber der PbS-Zelle des PMQ II wesentlich besser auflösen (siehe Abb. 29).

Die Zuordnung der Quartett- und Dublett-Übergänge erfolgte entsprechend dem Termschema der Abb. 25. Die Ligandenfeldstärke Δ erhält man direkt aus dem Übergang ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$, während die B_{35} -Werte über die Beziehung

$$B_{35} = \frac{6E}{15} \frac{-6E}{0,8-6E}$$

aus den Banden (I) und (II) ermittelt werden können.

Die B_{55} -Werte werden aus dem gut aufgelösten 2aE_g -Übergang berechnet und anschließend zur Anpassung der beiden anderen Dublett-Terme herangezogen.

In Tabelle 14 sind sämtliche Bandenlagen und Ligandenfeldparameter der untersuchten Chloro-Verbindungen zusammengestellt.

Die Δ -Werte der A_2BCrCl_6 - und $A_3Cr_2Cl_9$ -Komplexe aus den 77 K-Spektren liegen zwischen $13300 \pm 200cm^{-1}$, während die Ligandenfeldstärke des $CrCl_3$ mit $13900cm^{-1}$ um etwa $800cm^{-1}$ nach höheren Wellenzahlen verschoben ist. In der Literatur findet man auf Grund von RT-Messungen an zahlreichen Chloro-Komplexen Δ -Werte, die im Bereich von 12600 bis $13500cm^{-1}$ liegen (siehe Tabelle 15). Die Dublett-Übergänge 2aE_g , ${}^2aT_{1g}$ werden in einigen Spektren als schwache Schultern bei $14000-14500cm^{-1}$ beobachtet, jedoch fehlen Angaben über die daraus bestimmbaren B_{55} -Werte.

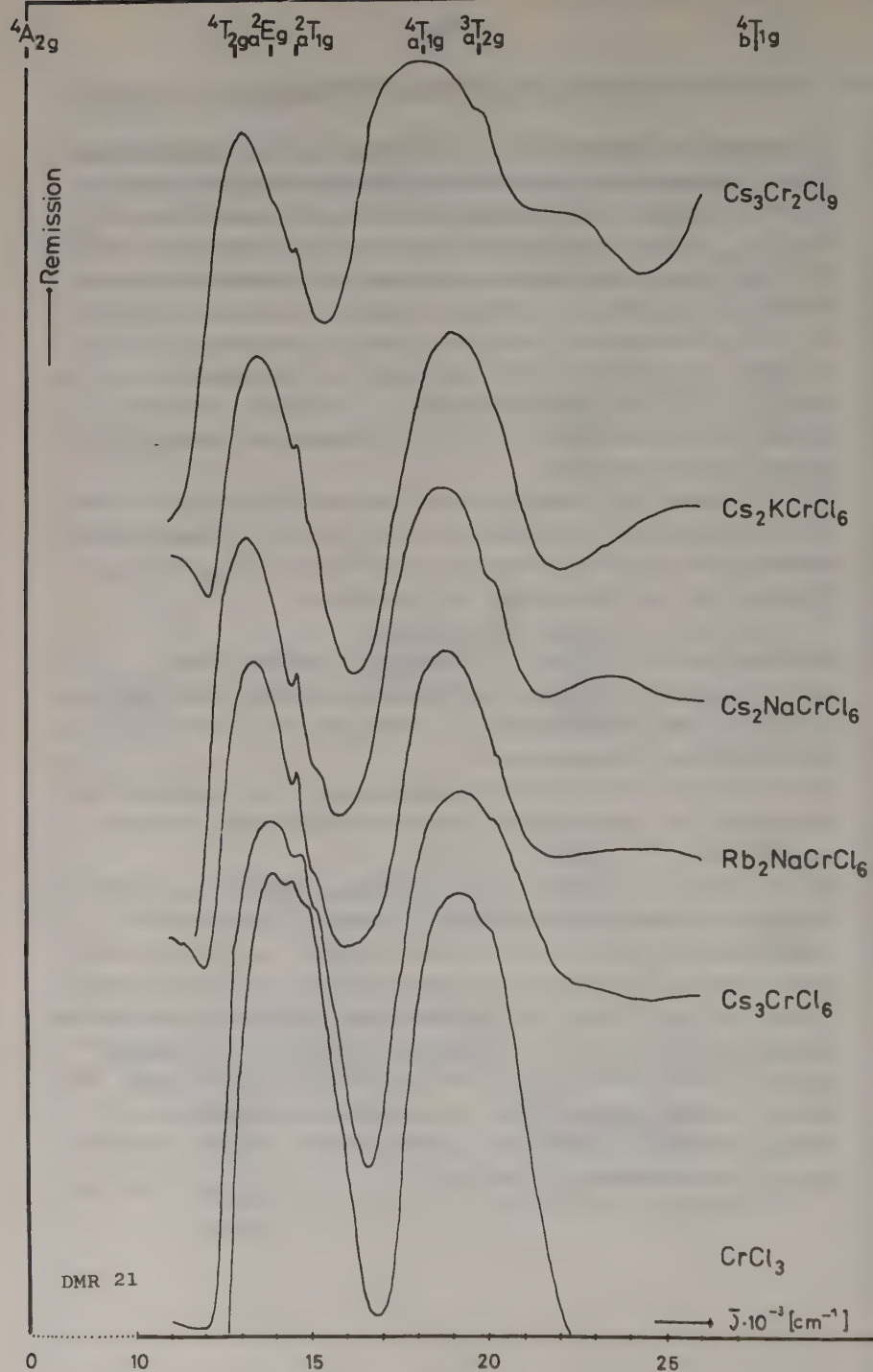


Abb. 29 : LF-Spektren der Cr-III-Chloride (77 K)

Tabelle 14 : Bandenlagen, Zuordnung und Ligandenfeldparameter von Chloro-Komplexen

Zuordnung	${}^4T_{2g}$	2E_g	${}^2A_{1g}$	${}^4A_{1g}$	${}^2A_{2g}$	${}^4T_{1g}$	Ligandenfeld- parameter/cm ⁻¹
CrCl ₃ Banden- lage cm ⁻¹	RT 77K	13700 13900	14400 (sh) 14500 (schm., scharf)	14800 (sh) 14900 (sh)	19100 (br.) 19200 (schm.)	- 20100 (sh)	$\Delta = 13900$ B ₃₅ = 525 B ₅₅ = 750
	berechnet	-	14360	15100	-	21200	-
K ₃ Cr ₂ Cl ₉ Banden- lage cm ⁻¹	RT 77K	13100 13500	14000 (sh) 14100 (sh)	- 14600 (sh)	18800 (br.) 18900 (br.)	19800 (schw. sh) 19800 (schw. sh)	$\Delta = 13500$ B ₃₅ = 540 B ₅₅ = 720
Rb ₃ Cr ₂ Cl ₉ Banden- lage cm ⁻¹	RT 77K	13000 13300	14100 (sh) 14100 (sh)	14600 (sh) 14600 (sh)	18300 (br.) 18500	- 19700 -	$\Delta = 13100$ B ₃₅ = 520 B ₅₅ = 720
Cs ₃ Cr ₂ Cl ₉ Banden- lage cm ⁻¹	RT 77K	12900 13100	- 14100 (sh)	14600 (sh) 14600 (schm., scharf)	18200 18200 (br.)	19700 (br.sh) 19700 (sh)	$\Delta = 13300$ B ₃₅ = 505 B ₅₅ = 720
	berechnet	-	13780	14510	-	20340	-

Zuordnung	ν_{2g}	ν_{asg}	ν_{atg}	ν_{atg}	ν_{atg}	ν_{2g}	ν_{br1g}	Ligandenfeld-1 parameter/cm
Cs_2KCrCl_6 Banden- lage cm ⁻¹	RT	13200 14300 (schw. sh)	14600 (schm. scharf)	15200 (sh)	18700 (br.)	20200 (sh)	-	$\Delta = 13500$ $B_{35} = 550$ $B_{55} = 720$
77K	berechnet	13500 14600 (schm. scharf)	15200 (sh)	19000	20200 (sh)	29100		
$Cs_2NaCrCl_6$ Banden- lage cm ⁻¹	RT	12800 14300 (sh)	14600 (scharf)	15200 (br.sh)	18300	20100 (sh)	-	$\Delta = 13200$ $B_{35} = 555$ $B_{55} = 755$
77K	berechnet	13200 14600 (scharf)	15200 (sh)	18700	20200 (br.sh)	28600 (?)		
$Rb_2NaCrCl_6$ Banden- lage cm ⁻¹	RT	13000 14300 (sh)	14600 (schm. scharf)	15100 (sh)	18600	-	-	$\Delta = 13400$ $B_{35} = 555$ $B_{55} = 755$
77K	berechnet	13400 14600 (schm. scharf)	15200 (sh)	18900	20300	29100 (?)		
Cs_3CrCl_6 Banden- lage cm ⁻¹	RT	13500	14600 (br.sh)	15200 (schw. sh)	19100 (br.)	20200 (schw. sh)	29700 (sh)	$\Delta = 13800$ $B_{35} = 550$ $B_{55} = 760$
77K	berechnet	13800	14600 (schm. scharf)	15200 (sh)	19300 (br.)	20200 (sh)	29700 (?)	
berechnet		-	14420	15200	-	21200	-	

Tabelle 15: Literaturdaten von Choro-Komplexen

Verbindung	Bandenlage/cm ⁻¹	Ligandenfeldparameter/cm ⁻¹
CrCl ₃	(I) 13700 (a) 14400	$\Delta = 13700$ C/B = 6,3 [63]
	(II) 18900 (b) 14800 (sh)	B = 550 EK-Messung 77K
	(I) 13500	$\Delta = 13500$ RT-Messung [48]
	(II) 18900	B = 540 am Pulver
	(I) 13400 (a) 14500 (sh)	$\Delta = 13400$
	(II) 18800	[64]
Na ₃ CrCl ₆	(I) 13500 (a) 14500 (sh)	$\Delta = 13500$
	(II) 19000	[64]
Cs ₃ CrCl ₆	(I) 13000 (a) 14100 (sh)	$\Delta = 13000$
	(II) 183000	[64]
(PyH) ₃ CrCl ₆	(I) 12700	$\Delta = 12700$
	(II) 18200	B = 571 [49]
Co(pn) ₃ CrCl ₆	(I) 13180	$\Delta = 13180$
	(II) 18700	B = 575 [65]
Cs ₃ Cr ₂ Cl ₉	(I) 12600 (a) 14000 (sh)	
	(II) 17900	[11, 64]
(Et ₄ N) ₃ Cr ₂ Cl ₉	(I) 12750	[64]
	(II) 18000	

Die B-Werte der einzelnen Verbindungen sind in Tabelle 16 nochmals übersichtlich zusammengefaßt, wobei die maximale Ungenauigkeit bei etwa $\pm 10\text{cm}^{-1}$ liegen dürfte, einer Ablesunsicherheit der beiden ersten Hauptbanden von $\pm 150\text{cm}^{-1}$ entsprechend.

Tabelle 16: B-Werte einiger Chloro-Verbindungen

System	B_{35}/cm^{-1}	B_{55}/cm^{-1}	B_{33}/cm^{-1}
CrCl_3	525	750	nicht zu ermitteln
A_2BCrCl_6	550 ± 5	755	
$\text{K}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$	540	720	
$\text{Rb}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$	520		
$\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$	505		

Die erwartete Sequenz mit $B_{55} > B_{35}$ wird experimentell bei allen Verbindungen gefunden, jedoch sind keine B_{33} -Werte zugänglich, da die dritte Hauptbande unter dem CT-Anstieg verborgen liegt.

Mit den berechneten B- und Δ -Werten lassen sich die Bandenlagen der einzelnen Verbindungen recht gut anpassen. Lediglich der Übergang zum ${}^2\text{aT}_{2g}$ -Term wird bei zu großen Energien berechnet (siehe Abb. 30), und bei etwa 20000cm^{-1} (A_2BCrCl_6) bzw. 19700cm^{-1} ($\text{A}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$) als Schulter beobachtet. Auch Ferguson et al. [63] messen ihn bei ca 20000cm^{-1} (CrCl_3). Besonders auffallend ist die Erniedrigung aller B-Werte, wenn man die A_2BCrCl_6 -Komplexe mit $\text{Rb}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$ und $\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$ vergleicht. Dieser Befund könnte auf Cr-Cr-Wechselwirkungen innerhalb der Cr_2Cl_9 -Doppeloktaeder zurückzuführen sein.

Vergleicht man die ${}^4\text{aT}_{1g}$ -Banden dieser Verbindungen, so ist bei den $\text{A}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$ -Komplexen eine deutliche Verbreiterung gegenüber den kubischen A_2BCrCl_6 -Verbindungen festzustellen. Nach Einkristalluntersuchungen von Wessel und Ido [10] am $\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$ befinden sich die Cr_2Cl_9 -Doppeloktaeder auf trigonalen Punktlagen, so daß eine schwache, nicht aufgelöste trigonale Komponente solch eine Verbreiterung verursachen könnte.

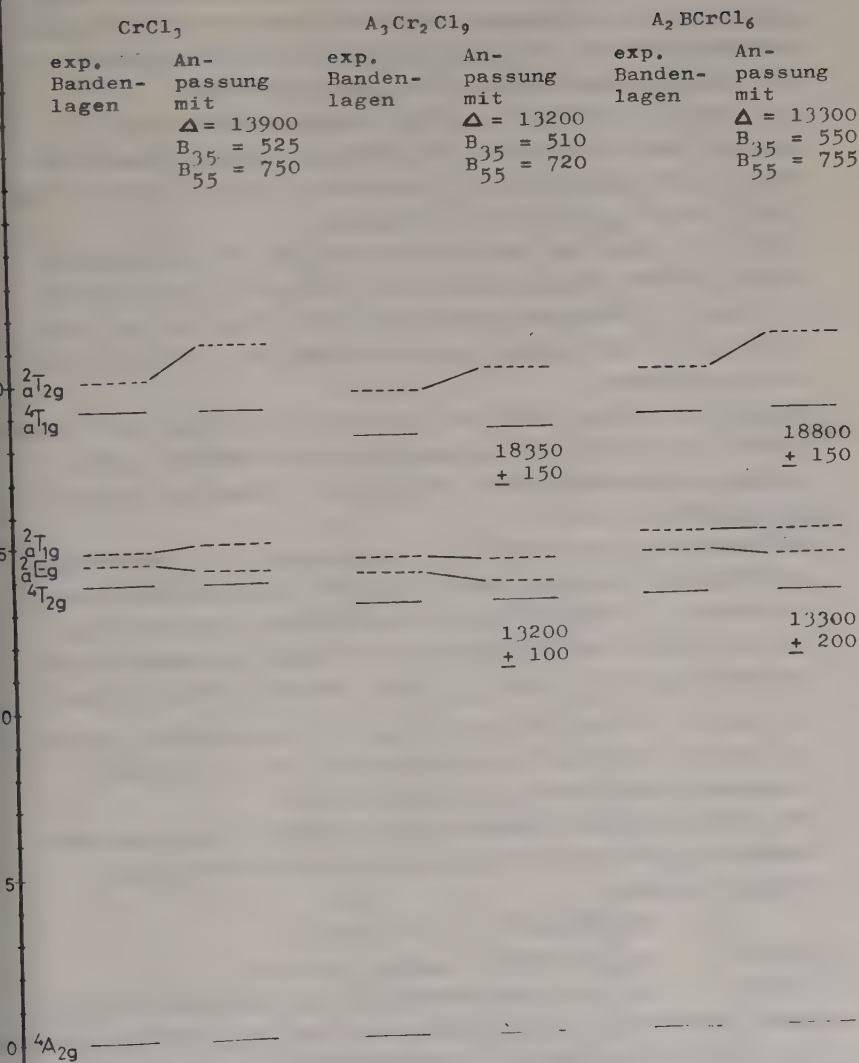


Abb.30: Anpassung der Cr-III-Chloride

1.3.3. Ligandenfeldspektren der Fluoro-Verbindungen Oktaedrische Komplexe

In der Literatur existieren bisher zahlreiche Arbeiten über oktaedrische Fluoro-Komplexe, doch sind die Quartett-Dublett-Terme im Bereich der ersten Hauptbande mit unterschiedlichen Zuordnungen publiziert worden (siehe Tabelle). Außerdem wird die dritte Hauptbande selten beobachtet, so daß genaue Angaben über die B_{33} -Werte fehlen.

Die aus der Arbeitsgruppe Babel zugänglichen Fluoride A_2BCrF_6 sind deshalb bei 77K vermessen worden, um die im Bereich von $15000-16500\text{cm}^{-1}$ erwarteten Dublett-Terme (2aE_g , ${}^2aT_{1g}$) vom ${}^4T_{2g}$ -Term zu separieren.

In Abb.31 sind die Spektren einiger bei 77K vermessenen A_2BCrF_6 -Verbindungen dargestellt. Bei tiefen Temperaturen ist dem ${}^4T_{2g}$ -Übergang eine vibronische Progression überlagert, die eine eindeutige Festlegung der beiden Dublett-Terme erschwert.

Zusätzlich wurden zwei der Substanzen bei RT am PMQ II vermessen, wobei mit der H_2 -Lampe bei etwa 35000cm^{-1} die intensitätsschwache dritte Hauptbande beobachtet werden konnte (siehe Abb.32).

Die Anpassung der Banden und Ermittlung der Ligandenfeldparameter erfolgte mit den in Abb.25 angegebenen Energiegleichungen, wobei der Zuordnungsvorschlag von Ferguson für das K_2NaCrF_6 als Ausgangsbasis diente, im Gegensatz zu ihm aber B_{35} -, B_{55} - und B_{33} -Werte berücksichtigt wurden.

In Tabelle 17 sind die Bandenlagen der gemessenen Fluoride mit der angenommenen Zuordnung sowie den berechneten Ligandenfeldparametern zusammengestellt.

Die experimentellen Bandenlagen der A_2BCrF_6 -Verbindungen können mit folgender Parameterwahl zufriedenstellend angepaßt werden:

$$\Delta = 16000\text{cm}^{-1}, B_{35} \approx 725\text{cm}^{-1}$$

$$B_{55} \approx 800\text{cm}^{-1} \text{ und } B_{33} \approx 640\text{cm}^{-1}.$$

In Abb. 33 sind die experimentellen und berechneten Term-lagen gegenübergestellt, jedoch nur der ${}^2aT_{2g}$ weicht erheblich vom beobachteten Wert ab, was ebenfalls schon bei den Chlor-Verbindungen festgestellt wurde.

${}^2E_g, {}^2T_{1g}, {}^4T_{2g}$

${}^2T_{2g}, {}^4T_{1g}$

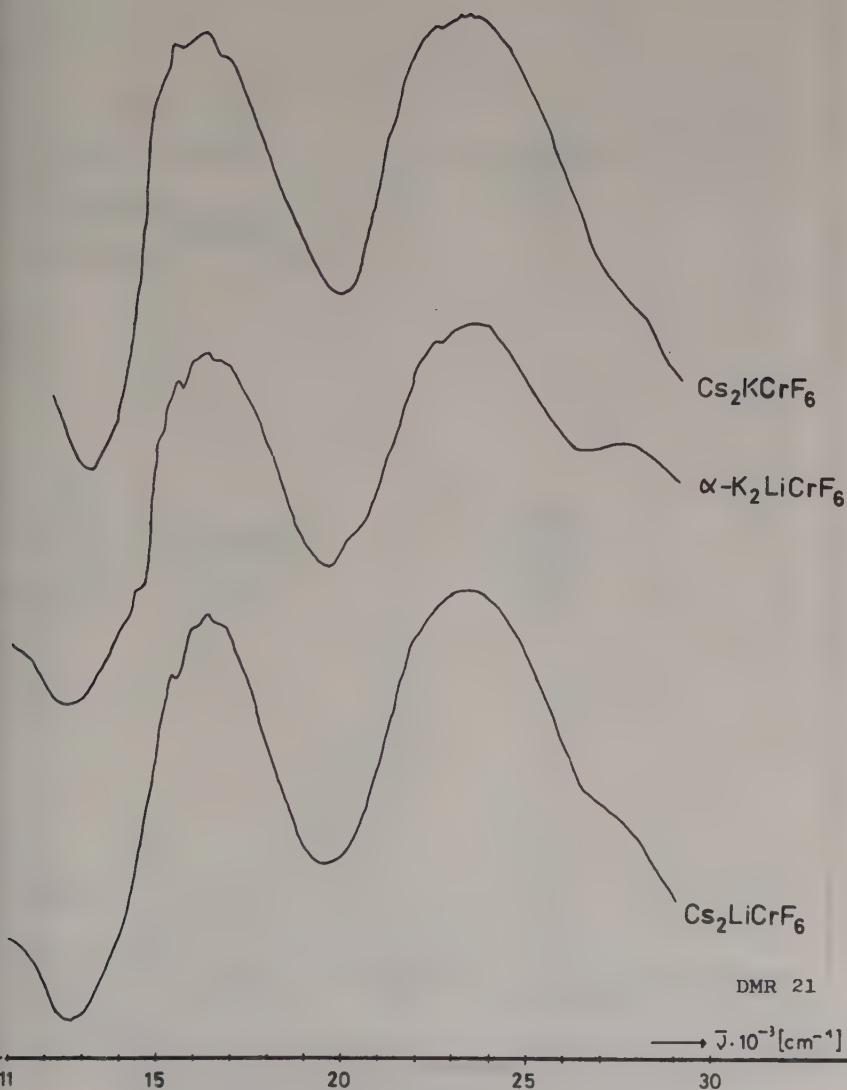


Abb. 31 : 77 K-LF-Spektren einiger Cr-III-Fluoride

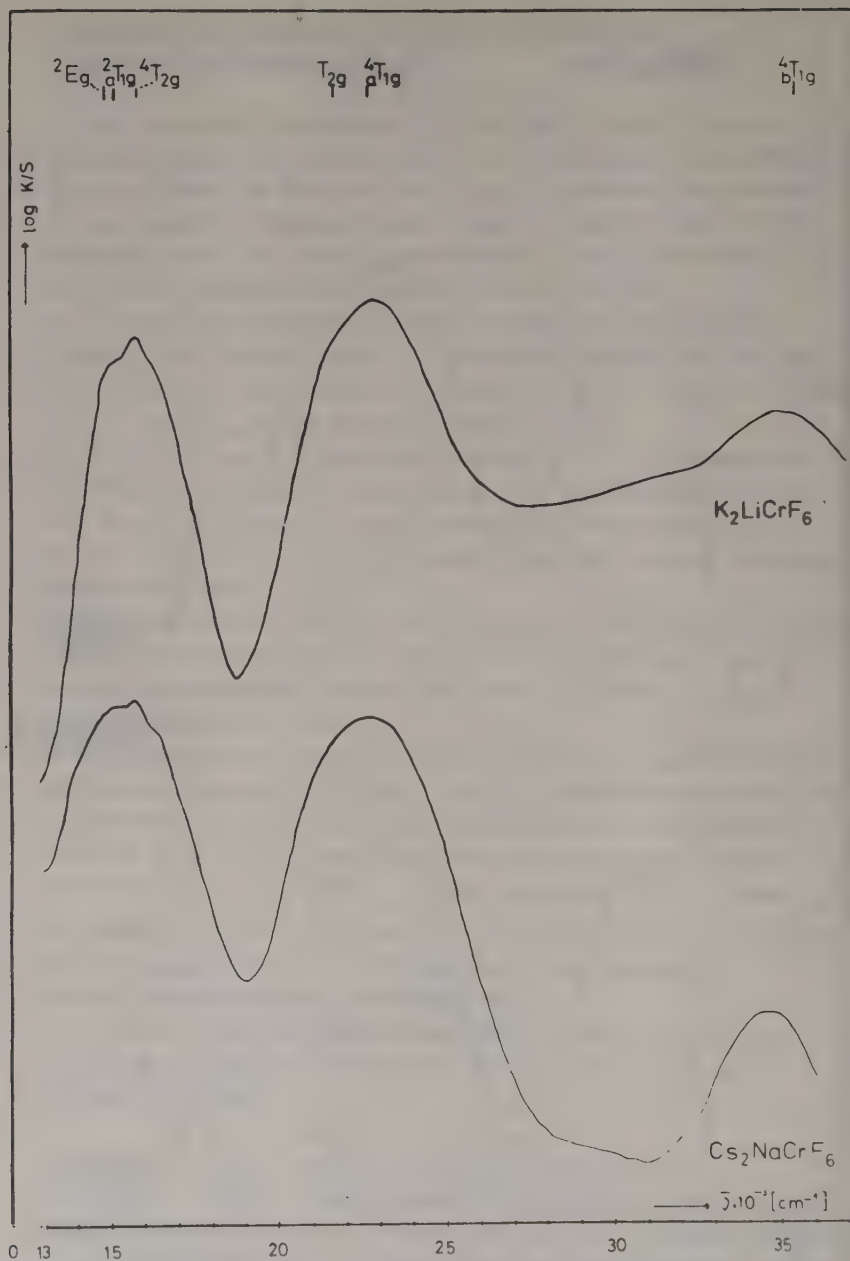


Abb. 32: LF-Spektren einiger Cr-III-Fluoride (PMQ II, RT)

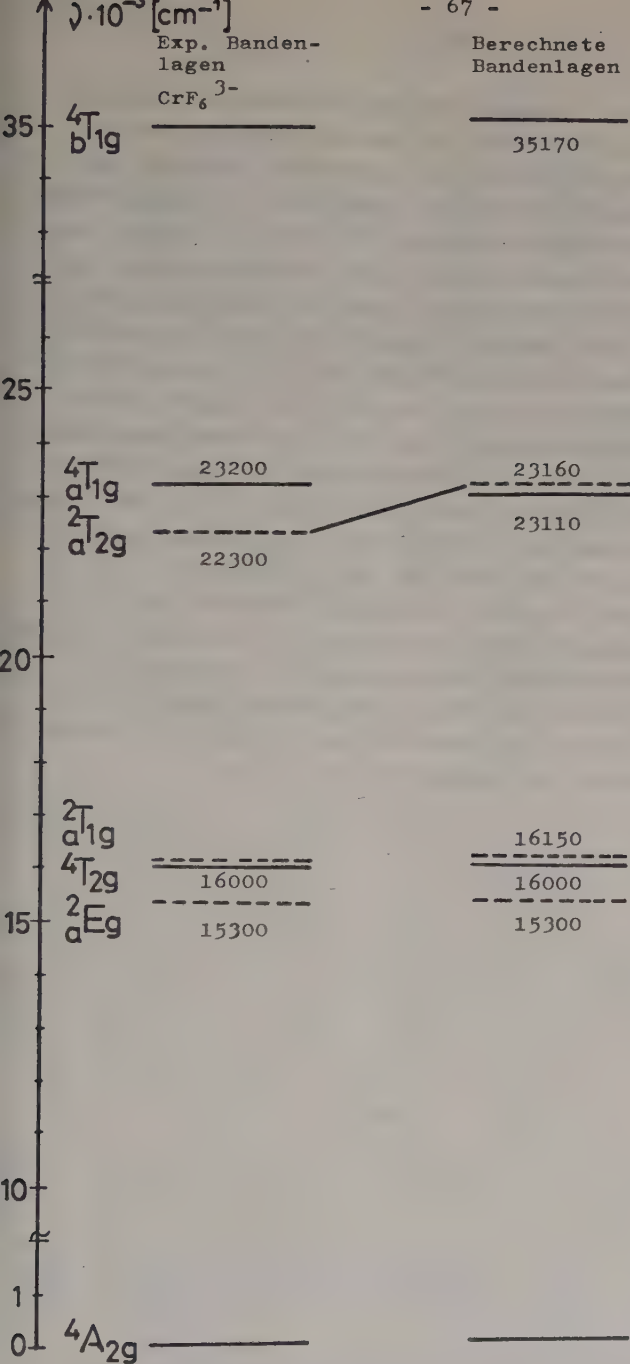


Abb. 33: Anpassung der A_2BCrF_6 -Verbindungen mit $\Delta = 16000\text{cm}^{-1}$,
 $B_{35} = 725\text{cm}^{-1}$, $B_{55} = 800\text{cm}^{-1}$, $B_{33} = 640\text{cm}^{-1}$, $C/B = 4$
 und $\Delta/B \approx 20$

Die in Tabelle 17 angegebenen Literaturwerte zeigen die schon genannte Diskrepanz und Unsicherheit bei der Zuordnung innerhalb der ersten Hauptbande. Besonders auffällig ist die Abweichung bei Jorgensen [66] und Schläfer et al. [67] gegenüber Ferguson [68] und der eigenen Interpretation. Die beiden erstgenannten Autoren deuten die Banden bei 15700 und 16400cm^{-1} als Dublett-Terme, während der ${}^4\text{T}_{2g}$ bei etwa 15000cm^{-1} angenommen wird. Um jedoch eine vernünftige Relation zu den Δ -, B_{35} - und B_{55} -Werten der Chloro-Komplexe zu erhalten, ist die vorgeschlagene Zuordnung und Auswertung notwendig. Auf Grund der eigenen Messungen sowie der Literaturdaten ist die intensitätsschwache Bande zwischen 34000 und 35000cm^{-1} nur mit einem $B_{33}(\text{eg}^2)$ von etwa $640 \pm 20\text{cm}^{-1}$ als ${}^4\text{b}_{1g}$ zuzuordnen. Vergleicht man die Δ -Werte der CrF_6 -Komplexe ($16000 \pm 200\text{cm}^{-1}$) mit der Ligandenfeldstärke des CrF_3 (Messung Ferguson [68]), so verschiebt sich diese um etwa 1400cm^{-1} nach tieferen Wellenzahlen ($\Delta = 14600\text{cm}^{-1}$), während der ${}_{-1}\text{B}$ -Wert von 740cm^{-1} mit den B_{35} -Werten von $725 \pm 15\text{cm}^{-1}$ recht gut übereinstimmt (vergleiche Interpretation in der Diplomarbeit).

Tabelle 17: Bandenlagen und Ligandenfeldparameter von einigen Cr-III-Fluoriden

Verbindung	Bandenlage/cm ⁻¹ und Zuordnung				Bemerkungen	Ligandenfeld- parameter/cm ⁻¹
Rb ₂ NaCrF ₆	⁴ T _{2g} 15200 15850 16350 (sh)	⁴ a _{1g} 22900	⁴ b _{1g} 33800 (sh) 35100		RT-Pulver- messung PMQ II [69]	keine Angaben
K ₂ NaCrF ₆	² a _{1g} , ² a _{1g} 15200 (sh)	⁴ T _{2g} 16100	² a _{1g} _{2g} 22200 (sh)	⁴ a _{1g} ⁴ b _{1g} 23600 36000	77K-EK- Messung [68]	Δ = 16100 B = 760
(NH ₄) ₃ CrF ₆	^a ² E _g , ² a _{1g} 15670 16400 (sh)	⁴ T _{2g} 15060	² a _{1g} _{2g} -	⁴ a _{1g} ⁴ b _{1g} 22780 35100	diffuse Reflexions- messung [67]	Δ = 15060 B ₃₅ = 643 B ₅₅ = 746
CrF ₆ ³⁻	^a ² E _g ² a _{1g} 15700 16400	⁴ T _{2g} 14900	² a _{1g} _{2g} 22000	⁴ a _{1g} ⁴ b _{1g} 22700 34400	[66]	Δ = 14900 B ₃₅ = 820 B ₅₅ = 900
CrF ₆ ³⁻ -Ver- blindungen	² a _{1g} ² a _{1g} 15300 15800 ± 100 15300	⁴ T _{2g} 16100 ± 100	² a _{1g} _{2g} 22200	⁴ a _{1g} ⁴ b _{1g} 23100 - ± 100	77K, DMR 21 eigene Messung RT, PMQ II eigene	Δ = 16100 ± 100 B ₃₅ = 730 B ₅₅ = 800 Δ = 15800 B ₃₃ = 640

Tetragonal verzerrte Cr-III-Fluoride

Die ACrF_6 -Komplexe mit $\text{A} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Tl}$ und Cs konnten bis auf die Na -Verbindung strukturell noch nicht aufgeklärt werden, doch sind vermutlich tetragonal verzerrte Oktaeder anzunehmen. Im Falle des NaCrF_6 liegen komplizierte cis-trans-verknüpfte Oktaeder in einer Ebene vor. Die Röntgenkristallstrukturanalyse von G. Knoke [40] ergab gestauchte Oktaeder mit folgenden Cr-F-Abständen:

$$\text{Cr-F} (4x) \approx 1,93 \text{ \AA}$$

$$\text{Cr-F} (2x) \approx 1,86 \text{ \AA}$$

Die bei RT und 77K aufgenommenen Ligandenfeldspektren dieser Verbindungen sind in Abb. 34 dargestellt und zeigen zum Teil ausgeprägte Aufspaltungen der kubischen Quartett-Terme, so daß massive axiale Komponenten anzunehmen sind.

Die Bandenlagen und Aufspaltungen der Quartett-Terme können Tabelle 18 entnommen werden.

Qualitativ läßt sich zunächst sagen, daß die Aufspaltung des ${}^4\text{a}_{1g}$ mit $3000\text{-}4000\text{cm}^{-1}$ etwa um den Faktor 2 bis 4 größer ist als die des ${}^4\text{T}_{2g}$ ($1000\text{-}2000\text{cm}^{-1}$), während der intensitätsschwächere ${}^4\text{b}_{1g}$ -Term nur sehr wenig aufspaltet ($\sim 500\text{cm}^{-1}$). Dieser experimentelle Befund läßt sich nur mit den tetragonalen Energiematrizen deuten, da auch große tetragonale Verzerrungen nur eine geringe Aufspaltung des ${}^4\text{b}_{1g}$ -Terms zur Folge haben, während jedoch eine trigonale Komponente den ${}^4\text{b}_{1g}$ -Term wesentlich stärker aufspalten sollte (siehe Termschema des Cr^{3+} in trigonaler Symmetrie, Abb. 28).

Die Quartett-Dublett-Übergänge ändern im Vergleich zu den oktaedrischen Cr-III-Verbindungen ihre energetische Lage nur unwesentlich, so daß die schmalen, scharfen Banden bei 15300cm^{-1} bzw. $15700\text{-}16000\text{cm}^{-1}$ (Na- und CsCrF_6) als $4 \rightarrow 2$ -Übergänge interpretiert werden können (${}^2\text{a}_{eg}$, ${}^2\text{a}_{1g}$). Die ausgeprägte Schulter bei ca. 22000cm^{-1} (Na- , K- und CsCrF_6) entspricht dem Übergang vom ${}^4\text{B}_{1g}$ -Grundterm zu den tetragonalen Spaltbanden des oktaedrischen ${}^2\text{a}_{2g}$ -Termes. Im Falle des NaCrF_6 müssen die Quartett-Übergänge entsprechend der vorgegebenen tetragonalen Stauchung mit negativen δ_1 - und δ_2 -Werten berechnet werden. Dies hat zur Folge, daß sich die beiden $\text{a}, \text{b}^4\text{E}_g$ -Terme stark abstoßen

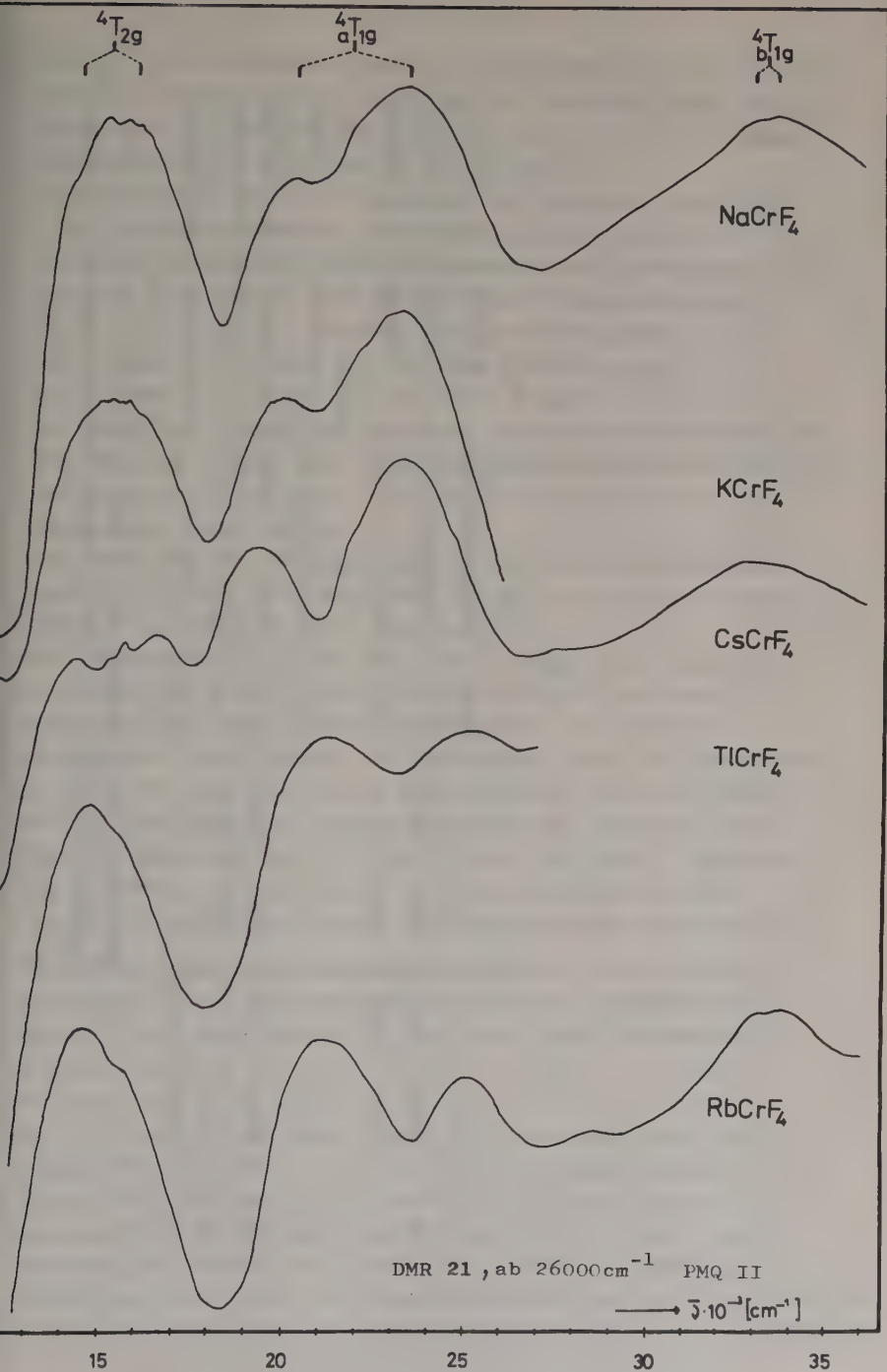


Abb. 34 : Remissionsspektren der ACrF_4 -Verbindungen

Tabelle 18: Bandenlagen und Aufspaltungen der λCrF_4 -Verbindungen
(77K-Spektren am DMR 21; ab 26000cm^{-1} PMQ II-Messung, RT)

Verbindung	Bandenlage/ cm^{-1} (nur Quartett-Terme)						Aufspaltungen/ cm^{-1}			
	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)	(VI)	II-I	IV-III	VI-V	
NaCrF_4	14400 (sh)	16000	20400	23200	33200	33700	1600	2800	500	
KCrF_4	breite Bande bei etwa 15500						-	3100	-	
CsCrF_4	14400	16500	19400	23300	-	33000	2100	3900	-	
RbCrF_4	14700	15700 (sh)	21200	25000	33200	33800	1000	3800	600	
TlCrF_4	14700	15700 (sh)	21200	25000	-	-	1000	3800	-	

(siehe 4E_g -Energie-Matrizen im Anhang) und die 4bE_g -Spaltbande bei viel zu hohen Wellenzahlen berechnet wird, wenn die Δ - und B-Werte der oktaedrischen Cr-III-Fluoride angenommen werden ($\Delta = 16000\text{cm}^{-1}$, $B = 750\text{cm}^{-1}$).

Um dennoch eine bessere Anpassung zu erhalten, müssen die Δ - und B-Werte erheblich verringert werden. In Abb. 35 werden die experimentellen und berechneten Bandenlagen miteinander verglichen, wenn verschiedene Parametersätze (Δ , B, δ_1/δ_2 und δ_1) zugrunde gelegt werden. Die relativ beste Anpassung erhält man mit dem Parametersatz $\Delta = 15250\text{cm}^{-1}$, $B = 650\text{cm}^{-1}$, $\delta_1/\delta_2 = 5$ und $\delta_1 = -700\text{cm}^{-1}$. Das Ligandenfeldspektrum des KCrF_4 ist dem der Na-Verbindung sehr ähnlich (siehe Abb. 34), so daß auf Grund der relativen Bandenintensitäten eine tetragonale Stauchung der Oktaeder angenommen werden könnte.

Die Anpassung von experimentellen und berechneten Bandenlagen ist ebenso schwierig wie bei der Na-Verbindung und wird deshalb quantitativ nicht durchgeführt.

Das Ligandenfeldspektrum des CsCrF_4 zeigt von allen ACrF_4 -Komplexen die beste Auflösung der Quartett-Spalterterme.

Nimmt man eine tetragonale Stauchung an, so ist die Anpassung der experimentellen Bandenlagen, auch mit niedrigen Δ - und B-Werten, wesentlich schlechter als im Falle des NaCrF_4 . Der Grund ist die Beobachtung des 4bE_g -Spaltterms der Cs-Verbindung bei 19400cm^{-1} , d.h. um 1000cm^{-1} niedriger als im NaCrF_4 , während sich die energetische Lage des ${}^4a_{2g}$ -Spalttermes in beiden Verbindungen kaum unterscheidet.

Da bisher keine genauen Strukturdaten vorliegen, könnte auch eine tetragonale Weitung der Oktaeder zugrunde gelegt werden. In diesem Falle ist eine recht gute Anpassung mit $\Delta = 15500\text{cm}^{-1}$, $B = 700\text{cm}^{-1}$, $\delta_1/\delta_2 = 4$ und $\delta_1 = 1000\text{cm}^{-1}$ möglich (siehe Abb. 36).

Die Verbindungen Rb- und TlCrF_4 besitzen sehr ähnliche Ligandenfeldspektren, deren ${}^4a_{1g}$ -Spaltbanden gegenüber den vorher diskutierten ACrF_4 -Komplexen zu wesentlich höheren Wellenzahlen verschoben sind (siehe Abb. 34). In diesen Verbindungen können gestauchte oder geweitete Oktaeder vorliegen, doch legen die Intensitätsverhältnisse innerhalb der

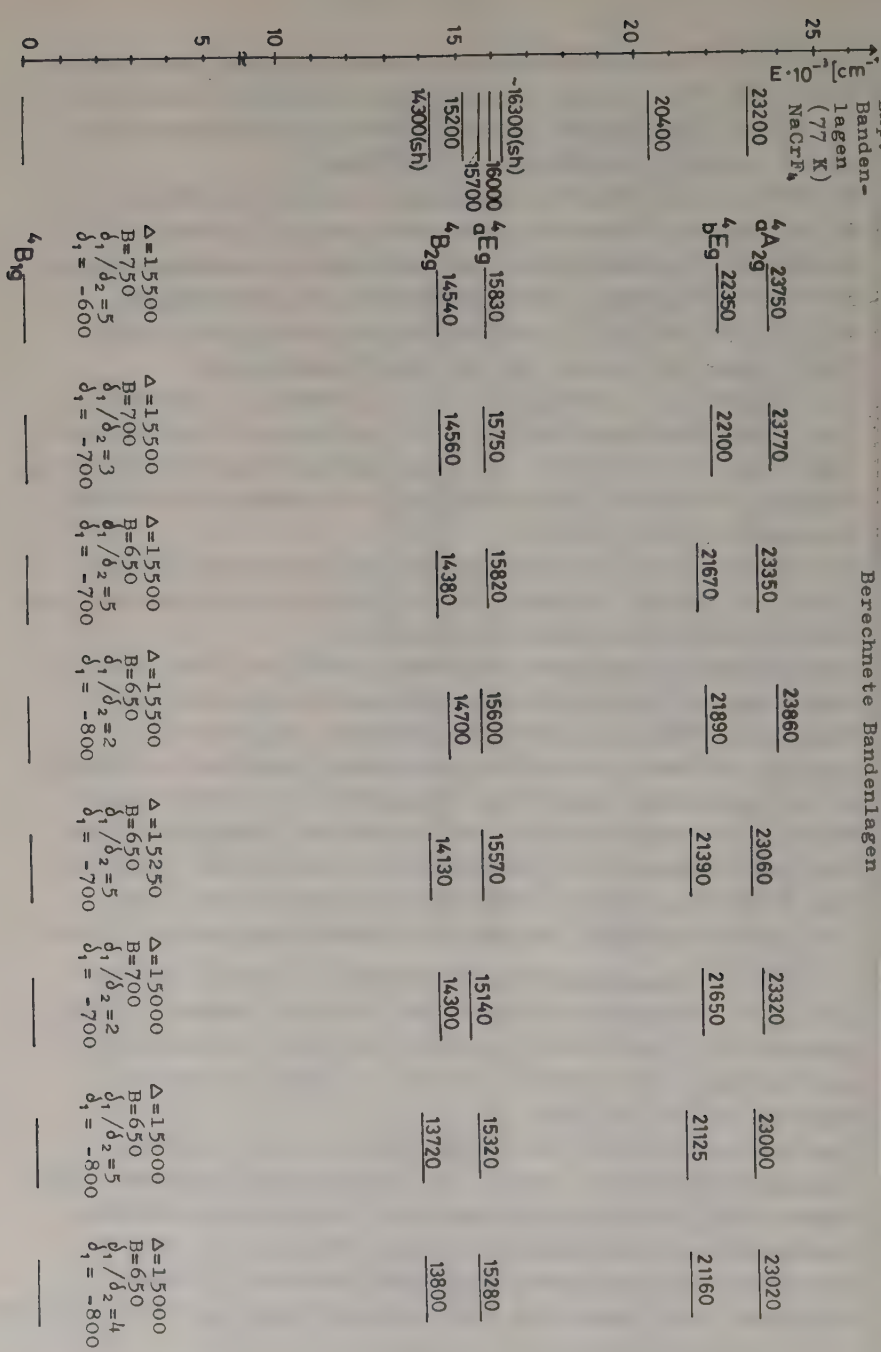


Abb.35: Anpassung der experimentellen Bandenlagen des NaCrF_4 (tetragonale Stauchung)

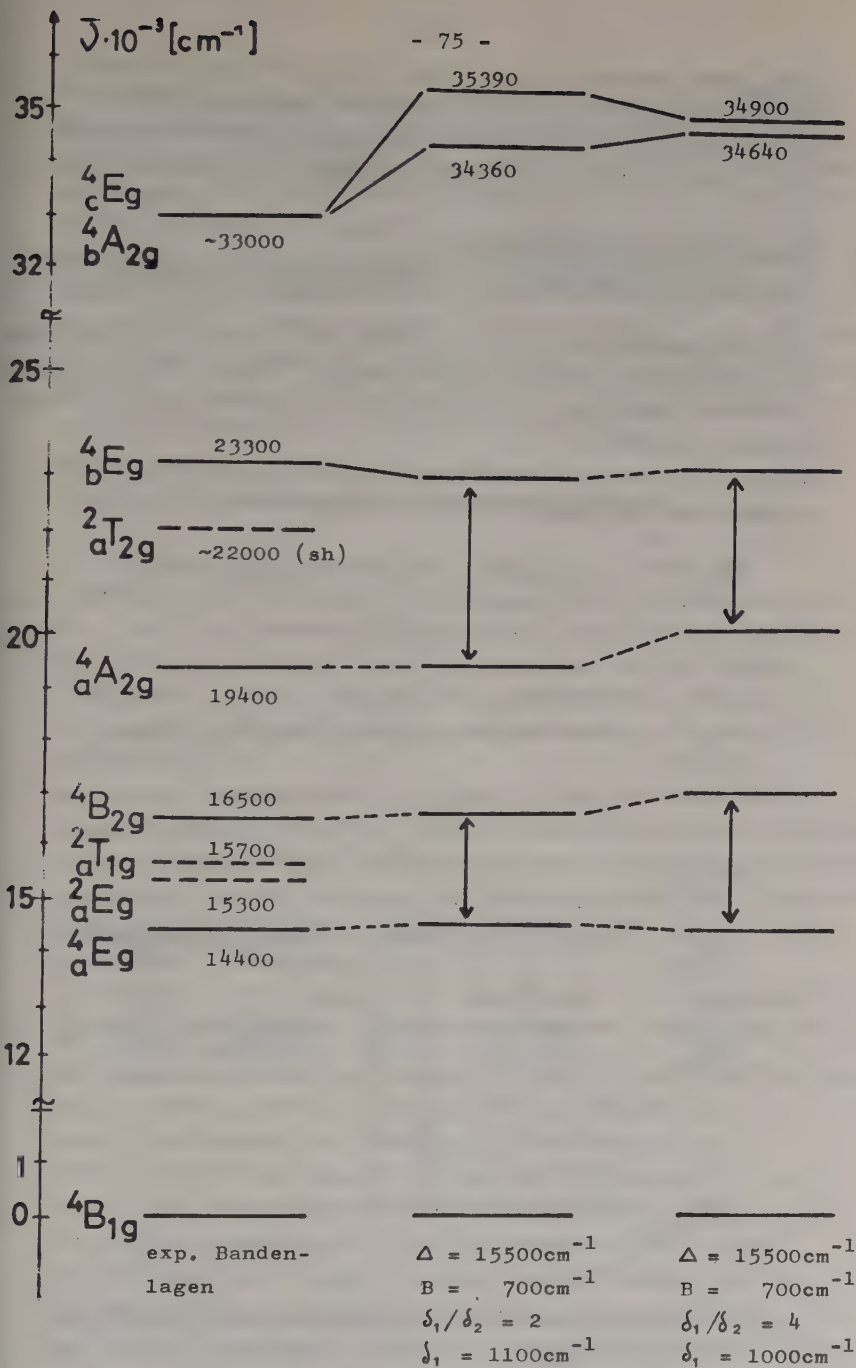


Abb. 36 : Anpassung des CsCrF_6 bei tetragonaler Weitung

$^4a_{1g}$ -Spaltbanden eine Weitung nahe, wenn man mit dem $NaCrF_4$ vergleicht. Eine quantitative Anpassung mit den tetragonalen Energiematrizen wird jedoch erst dann sinnvoll sein, wenn genaue Strukturparameter zugänglich sind.

1.4. Mo-III-Chloride und Fluoride

1.4.1. Theoretische Grundlagen für oktaedrische Verbindungen

Die Termenergien für oktaedrisches Mo^{3+} lassen sich aus den Matrixelementen von Tanabe und Sugano [52] für d^3 -Konfiguration erhalten, wenn diese mit $\Delta/B \approx 50$ und $C/B \approx 4,25$ [70] ausgewertet werden.

In Abb. 37 ist das Termschema für $MoCl_6$ -Komplexe mit den allgemeinen Energiegleichungen dargestellt.

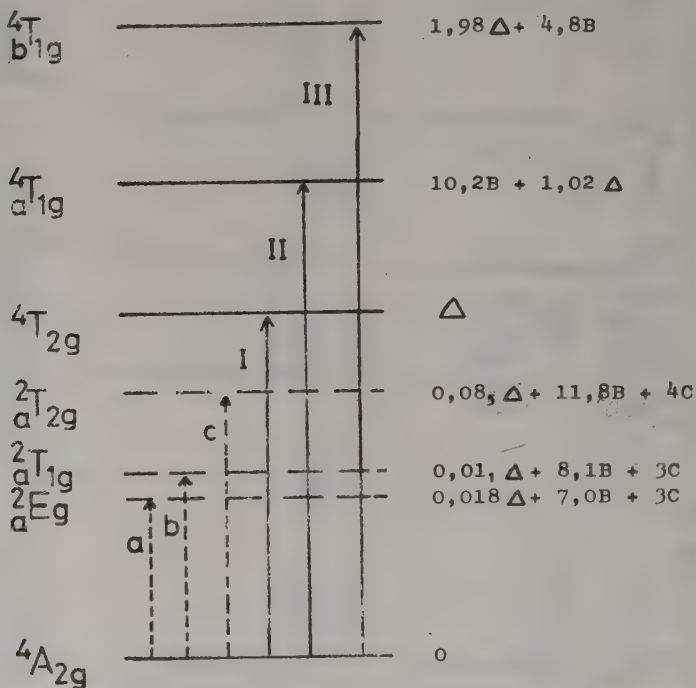


Abb. 37 : Termschema der $MoCl_6$ -Komplexe mit $\Delta/B \approx 50$ und $C/B \approx 4,25$

Die Dublett-Terme ${}^2\text{Eg}$, ${}^2\text{T}_{1g}$ und ${}^2\text{T}_{2g}$ werden bei kleineren Wellenzahlen als die erste Hauptbande berechnet, da sich die Ligandenfeldstärke Δ auf Grund der größeren räumlichen Ausdehnung der 4d-Orbitale im Gegensatz zu den analogen Cr-III-Chloriden zu wesentlich höheren Werten verschiebt. Der B-Wert des gasförmigen Mo^{3+} -Ions ist experimentell leider nicht zugänglich, doch findet man bei Allen und Warren [70] einen berechneten Wert von 630cm^{-1} . Die Abnahme der interelektronischen Wechselwirkung des freien Mo^{3+} gegenüber dem freien Cr^{3+} ($B_{\text{gas}} = 920\text{cm}^{-1}$) läßt sich ebenfalls mit den diffuseren 4d-Orbitalen begründen.

4.2. Ligandenfeldspektren der Chloro-Verbindungen

Die RT-Remissionsspektren der kubischen Elpasolithe A_2BMoCl_6 sind in Abb.38 zusammengestellt. Auffallend sind die beiden intensitätsschwachen aber recht breiten Banden bei 9700 und 14800cm^{-1} . Die erste Bande ist den beiden Übergängen ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^2\text{Eg}$ und ${}^2\text{A}_{1g}$ zuzuordnen, während der ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^2\text{A}_{2g}$ -Übergang als schmalere Bande bei 14800cm^{-1} beobachtet wird.

Allgemein ist festzustellen, daß die Mo-III-Quartett-Dublett-Übergänge mit t_{2g}^3 -Elektronenkonfiguration wesentlich größere Halbwertsbreiten haben als die entsprechenden Übergänge der Cr-III-Chloride, was möglicherweise durch die Zunahme der Spin-Bahnkopplungskonstante von $\lambda = 90\text{cm}^{-1}$ auf $\lambda = 272\text{cm}^{-1}$ verursacht wird.

In Tabelle 19 sind sämtliche Bandenlagen und Ligandenfeldparameter mit einigen Literaturergebnissen zusammengestellt.

Die Ligandenfeldstärke errechnet sich für Cs_2K - und $\text{Rb}_2\text{NaMoCl}_6$ zu $\Delta = 19150 \pm 50\text{cm}^{-1}$, während für das $\text{Cs}_2\text{NaMoCl}_6$ eine deutliche Abnahme auf 18600cm^{-1} festzustellen ist.

Die B_{35} -Werte sind analog zu den Cr-III-Chloriden ermittelt worden und können mit $390 \pm 10\text{cm}^{-1}$ angegeben werden. Eine recht gute Anpassung der Dublett-Terme ist mit einem $B_{55} \approx 460 \pm 10\text{cm}^{-1}$ möglich, wenn ein C/B-Verhältnis von $4,25$ angenommen wird. B_{33} -Werte sind nicht zugänglich, da die dritte Hauptbande unter dem CT-Anstieg verborgen liegt.

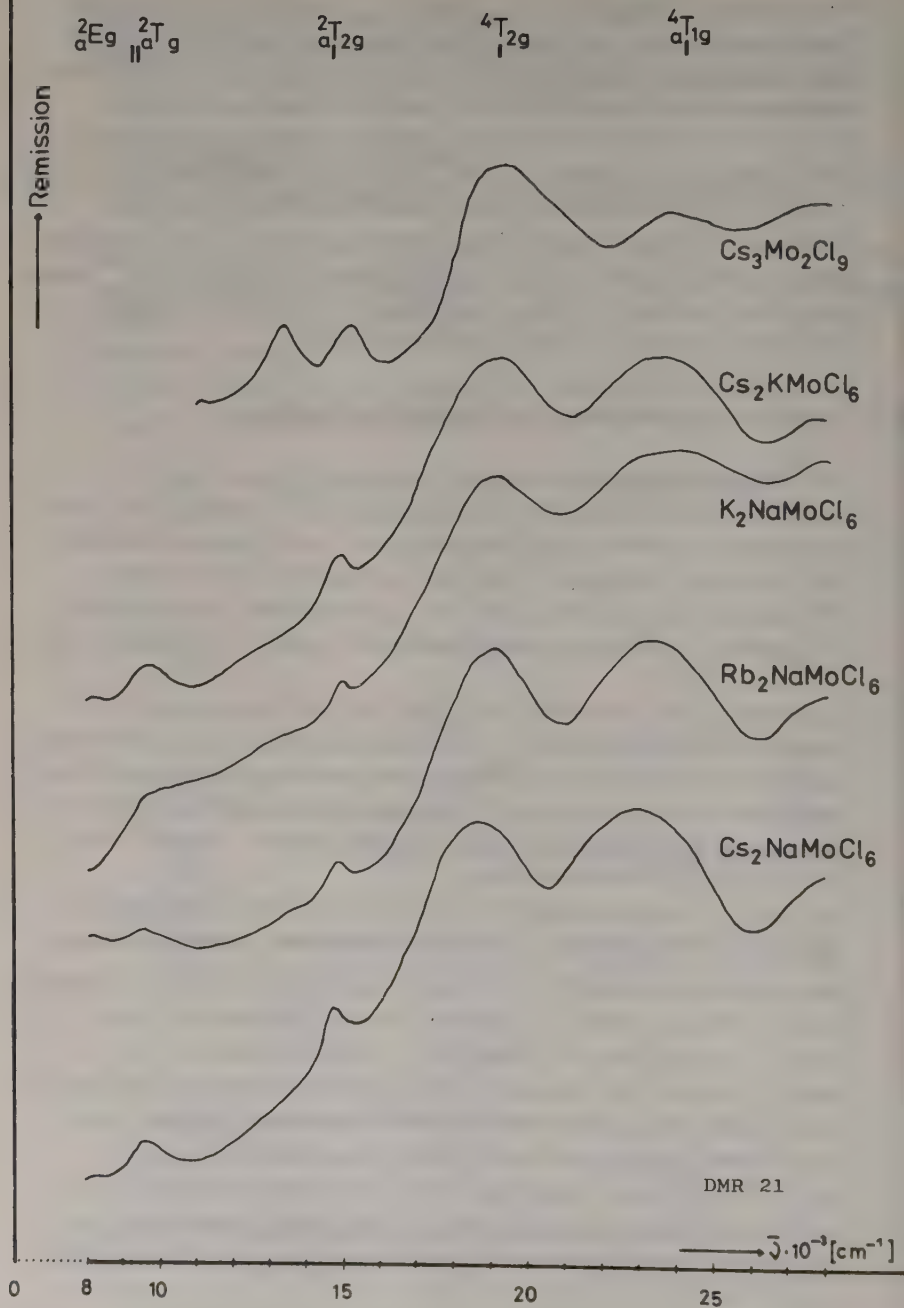


Abb. 38 : LF-Spektren der Mo-III-Chloride (RT)

Tabelle 19: Literaturwerte und eigene Meßergebnisse an Mo-III-Chloriden

Verbindung Zuordnung	Bandenlage/cm ⁻¹						Ligandenfeldparameter/cm ⁻¹ und Bemerkungen		
	² _{aEg} , ² _{aT_{1g}}	² _{aT_{2g}}	⁴ _{T_{2g}}	⁴ _{aT_{1g}}	⁴ _{aT_{1g}}	⁴ _{aT_{1g}}	Δ	B ₃₅ B ₅₅	
Cs ₂ KMoCl ₆	9600	14800	19200	23500			19200	390 470 (² _{aEg}) 450 (² _{aT_{1g}})	
Cs ₂ Na	9600	14700	18600	23000			18600	400 460 (² _{aT_{2g}})	
Rb ₂ Na	9500	14800	19100	23400			19100	390 460 (² _{aT_{2g}})	
K ₂ Na	9800	14900	19100	23700			nicht eindeutig	kubisch	indizierbar
Cs ₃ Mo ₂ Cl ₉	13400	15200	19200	23800			19200	-	hexagonales Gitter
K ₃ MoCl ₆	9650	14800	19200	23900					[71]
Rb ₂ NaMoCl ₆	-	14721	18975	23256					keine Angaben [16]
Cs ₃ Mo ₂ Cl ₉	13500	15200	19250	23750					[64]

Die hexagonalen Verbindungen $A_2Mo_2Cl_9$ mit $A = Cs$ und NEt_4 sind bisher sehr ausführlich untersucht worden [64, 72] doch konnte die große Verschiebung insbesondere der langwelligeren $4 \rightarrow 2$ -Übergänge zu höheren Wellenzahlen (siehe Tabelle 19) nicht vollständig gedeutet werden. Auf Grund von magnetischen Messungen [73] und Strukturdaten [74] ist eine starke Mo-Mo-Wechselwirkung vorhanden, die innerhalb der t_{2g}^3 -Elektronenkonfiguration (Dublett-Terme aE_g , aT_{1g} , aT_{2g}) über einen Austauschmechanismus zur Bildung eines tieferliegenden Singulett- ($S = 0$) und eines angeregten Triplett-Termes ($S = 1$) führt (Antiferromagnetismus) [73]. Folglich sind im Ligandenfeldspektrum diese Banden nicht mehr als $4 \rightarrow 2$ -Übergänge zu deuten, wie es im Falle der isolierten $MoCl_6$ -Oktaeder möglich war.

1.4.3. Ligandenfeldspektren der Fluoro-Verbindungen

Von entsprechenden Fluoro-Verbindungen liegen bisher nur wenig spektroskopische Daten vor. Allen und Warren [75] geben für das K_3MoF_6 einen Δ -Wert von $23500cm^{-1}$ und ein B_{35} von $570cm^{-1}$ an, während die $4 \rightarrow 2$ -Übergänge nicht beobachtet werden, so daß keine B_{55} -Werte zugänglich sind.

1.5. Fe-III-Chloride und Fluoride

1.5.1. Theoretische Grundlagen

Die Auswertung des Emissionsspektrums des gasförmigen Fe-III-Ions [76] ist für die spätere Interpretation der Ligandenfeldspektren von großer Bedeutung, da das C/B-Verhältnis in alle beobachtbaren Quartett-Banden eingeht.

Legt man die Energiegleichungen der 4G - und 4D -Terme zugrunde, so lassen sich dem Funkenspektrum (siehe Abb. 30) folgende Werte entnehmen:

$$B = 930cm^{-1}, C = 4550cm^{-1} \text{ und } C/B \approx 5,0$$

In der Literatur [77, 78] werden fast immer alle Terme gleichermaßen angepaßt, was zu einem höheren B-Wert führt ($> 1000cm^{-1}$) und dementsprechend ein niedrigeres C/B-Verhältnis (~ 4) zur Folge hat.

	beob. Werte/cm ⁻¹	ber. Werte/cm ⁻¹ mit B = 930 und C/B = 5,0	theor. Energie- gleichungen
_____	52100	52300	22B + 7C
_____	38500	38600	17B + 5C
_____	35100	38400	7B + 7C
_____	32000	32100	10B + 5C
_____	0	0	0

Abb. 39 : Funkenspektrum des Fe-III-Ions

Die Anpassung der beobachteten Bandenlagen mit

$$B \approx 930\text{cm}^{-1} \text{ und } C/B \approx 5,0$$

ist ebenfalls in Abb. 39 angegeben. Besonders auffallend ist hierbei die große Abweichung des ${}^4\text{P}$ -Termes mit 3300cm^{-1} vom experimentellen Wert, was sich später auf die Interpretation der Ligandenfeldspektren auswirken wird. Eine etwas bessere Anpassung dieses Termes kann mit der Trees Korrektur [79] erreicht werden, wenn in den Diagonalenergien die Größe $\alpha L(L+1)$ berücksichtigt wird.

Die Matrixelemente von Tanabe und Sugano [52] für d^5 -Konfigurationen wurden mit einem Eigenwert-

Programm ausgewertet. Für $C/B \approx 5,0$ und verschiedene Δ/B -Werte errechnen sich die Energielagen der Quartett-Terme, wenn das Fe-III-Ion von Liganden umgeben ist. Für oktaedrisch koordiniertes Fe^{3+} in Chlor- bzw. Fluor-Umgebung ist ein Δ/B von etwa 20 vernünftig, so daß das Termschema der Abb.40 resultiert.

Die tetraedrischen Chloro-Verbindungen lassen sich mit einem Δ/B von etwa 12 recht gut beschreiben, was dem Termschema der Abb.41 zu entnehmen ist.

1.5.2. Ligandenfeldspektren der Chloro-Verbindungen

Oktaedrische Chloro-Komplexe

Ligandenfeldspektroskopische Untersuchungen an oktaedrischen Fe-III-Chloro-Komplexen sind bisher in der Literatur nur wenig publiziert worden, so daß Angaben über Zuordnungen und Ligandenfeldparameter kaum vorliegen. Die Ergebnisse einiger Messungen bei RT (siehe Tabelle 20) zeigen, daß oftmals sehr unterschiedliche Interpretationen und Ligandenfeldparameter angeboten werden, insbesondere weil die Δ -unabhängige dritte Bande (${}^4\text{A}_1$, ${}^4\text{E}$) sehr häufig im Charge-Transfer-Anstieg untergeht.

Die eigenen spektroskopischen Untersuchungen an Fe-III-Chloriden bei RT und 4K sind in den Abb.42 und 43 zusammengestellt. Als Ausgangsbasis für die Deutung und Auswertung dieser Spektren wird die dem CT-Anstieg aufgesetzte schmale, scharfe Bande bei etwa 18700cm^{-1} zugrunde gelegt, wenn die Tieftemperatur-Spektren herangezogen werden.

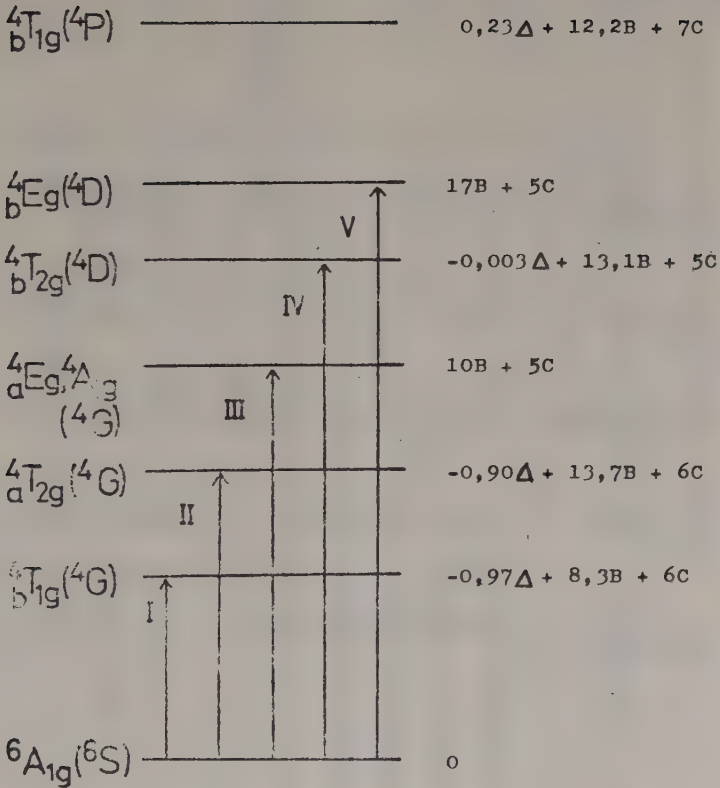


Abb. 40 : Termschema für oktaedrisches Fe^{3+} mit
 $C/B = 5,0$ und $\Delta/B = 20$

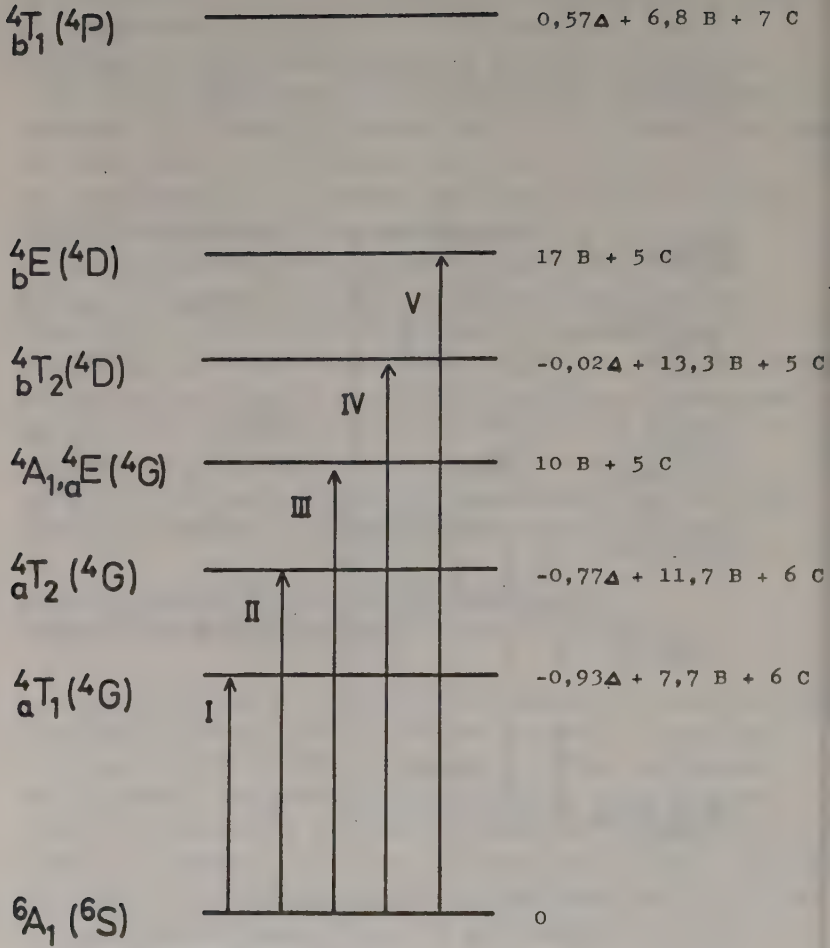
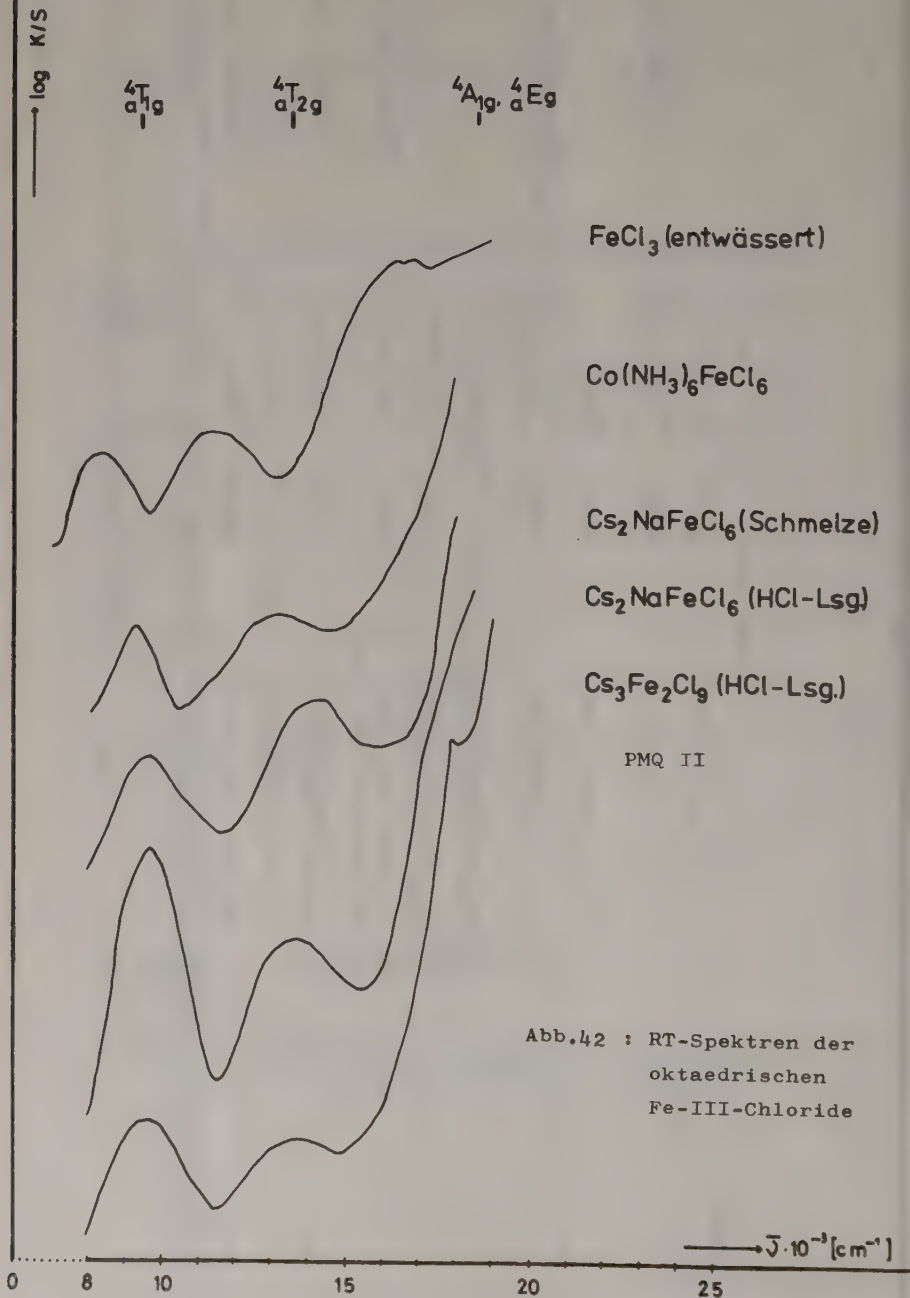


Abb. 41: Termschema für tetraedrisches Fe^{3+} mit $\Delta/B = 12$

Tabelle 20: Literaturwerte von Fe-III-Chloriden

Verbindung	Bandenlage und Zuordnung/cm ⁻¹	Ligandenfeldparameter/cm ⁻¹	Anpassung
FeCl ₃ (entw.)	${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4aT_{1g}$ 11400 $\rightarrow {}^4E_g, {}^4A_{1g}$ (14300) $\rightarrow {}^4aT_{1g}$ 11400	B = 480 (aus ${}^4E_g, {}^4A_{1g}$) $\Delta = 4300$ (aus ${}^4T_{1g}$) keine Angabe	C/B = 4 [8q] - [4g]
FeCl ₃ (entw.)	${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4aT_{1g}$ 9100 $\rightarrow {}^4aT_{2g}$ 11550 $\rightarrow {}^4E_g, {}^4A_{2g}$ 13150	B = 440 (aus ${}^4E, {}^4A_1$) $\Delta = 5350$ (aus ${}^4aT_{1g}$) $\Delta = 5250$ (aus ${}^4aT_{2g}$)	C/B $\simeq$ 4 [8q]
Co(NH ₃) ₆ FeCl ₆	${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4aT_{1g}$ 8900 $\rightarrow {}^4aT_{2g}$ 12800	B = 605 $\Delta = 11100$ (${}^4aT_{1g}$)	C/B $\simeq$ 4 [81]
(NH ₄) ₄ [FeCl ₆][SbCl ₆]	${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4aT_{1g}$ 9800 $\rightarrow {}^4aT_{2g}$ 13600 $\rightarrow {}^4E_g, {}^4A_{1g}$ 17900 (sh)	B = 605 $\Delta = 11100$	C/B = 4 [81] B Fe ³⁺ = 1100cm ⁻¹
α -Cs ₃ Fe ₂ Cl ₉			

1
2
3
4



${}^4T_{1g}$

${}^4T_{2g}$

${}^4A_{1g}, {}^4E_g$

$\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{FeCl}_6$

$\text{Cs}_2\text{NaFeCl}_6(\text{MeOH})$

$\text{Cs}_2\text{NaFeCl}_6(\text{HCl-Lsg})$

PMQ II

———— 300 K

- - - - 45 K

Abb. 43 : 4 K-Spektren der
oktaedrischen
Fe-III-Chloride

———— $\rightarrow \bar{\nu} \cdot 10^{-3} [\text{cm}^{-1}]$

8

10

15

20

25

Diese Bande wird dem Δ -unabhängigen ${}^4A_{1g}$, 4E_g -Übergang zugeordnet, während die beiden breiten Banden zwischen 8000 und 16000 cm^{-1} als ${}^4A_{1g}$ bzw. ${}^4A_{2g}$ -Übergänge gedeutet werden.

Tabelle 21 enthält die Bandenlagen der RT- und 4K-Spektren, sowie die entsprechenden Δ - und B-Werte, die aus den Termgleichungen für $\Delta/B = 20$ und $C/B \approx 5$ zugänglich sind (siehe Abb. 40).

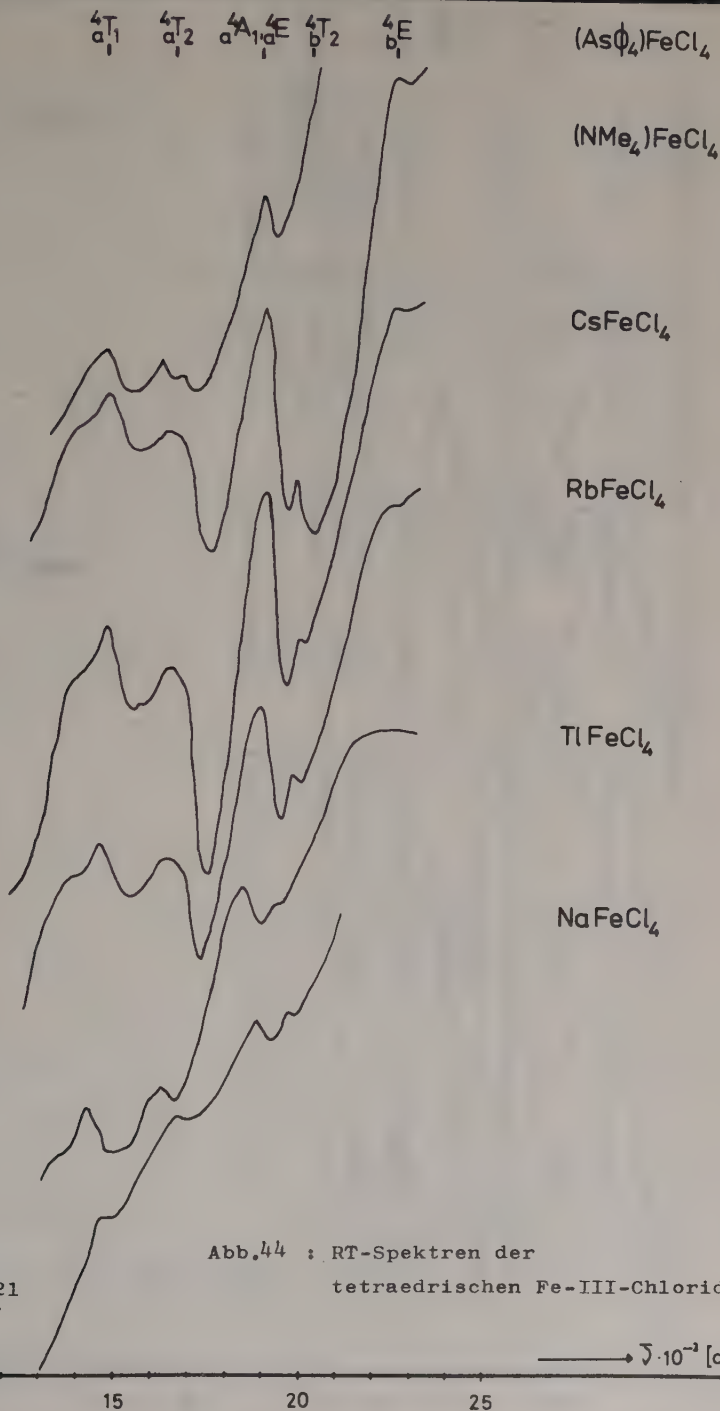
Besonders ausgeprägt ist die Verschiebung der Ligandenfeldstärke des FeCl_3 um etwa 2500 cm^{-1} nach höheren Wellenzahlen, wenn man diese mit den Δ -Werten der isolierten FeCl_6^{3-} -Oktaeder vergleicht, während die B-Werte mit 530 cm^{-1} angegeben werden können. Eine kleine Abweichung zeigt das $\alpha\text{-Cs}_2\text{Fe}_2\text{Cl}_9$ ($\text{Cs}_2\text{Cr}_2\text{Cl}_9$ -Struktur); die Erniedrigung des B-Wertes (510 cm^{-1}) könnte durch die Fe-Fe-Wechselwirkung innerhalb der $\text{Fe}_2\text{Cl}_9^{3-}$ -Doppeloktaeder bedingt sein. Die aus dem ${}^4A_{1g}$ (4P) ermittelten Δ -Werte liegen erwartungsgemäß um etwa 5-8% höher, da der 4P des gasförmigen Fe^{3+} bei der Anpassung um ca. 3000 cm^{-1} höher gegenüber dem experimentellen Wert berechnet wird, so daß nur die Δ -Werte aus dem ${}^4A_{2g}$ (4F) berücksichtigt werden.

Tetraedrische Chloro-Verbindungen

Die tetraedrischen $A\text{FeCl}_4$ -Komplexe mit A^I = Alkali-Metall, $\text{N}Et_4$ und $\text{As}\phi_4$ sind in der Literatur ausführlich untersucht worden [12, 66, 77, 82, 83, 84, 85]. Die einzelnen Zuordnungsvorschläge unterscheiden sich jedoch recht erheblich voneinander, so daß eigene Messungen an diesen Verbindungen bei RT und zum Teil 4K durchgeführt wurden. In den Abb. 44 und 45 sind die Remissionsspektren der einzelnen Substanzen (Pulveraufnahmen) dargestellt und mit einem Zuordnungsvorschlag versehen, der sich auf Grund des Termschemas in Abb. 41 ergibt.

Die beiden ersten Banden zeigen eine ausgeprägte Aufspaltung von teilweise 700-800 cm^{-1} , während die folgenden Übergänge als schmale, scharfe Banden hervortreten. In Tabelle 22 sind die Bandenlagen der RT und 4K-Spektren mit den jeweiligen Meßbedingungen zusammengestellt.

emission



10

15

20

25

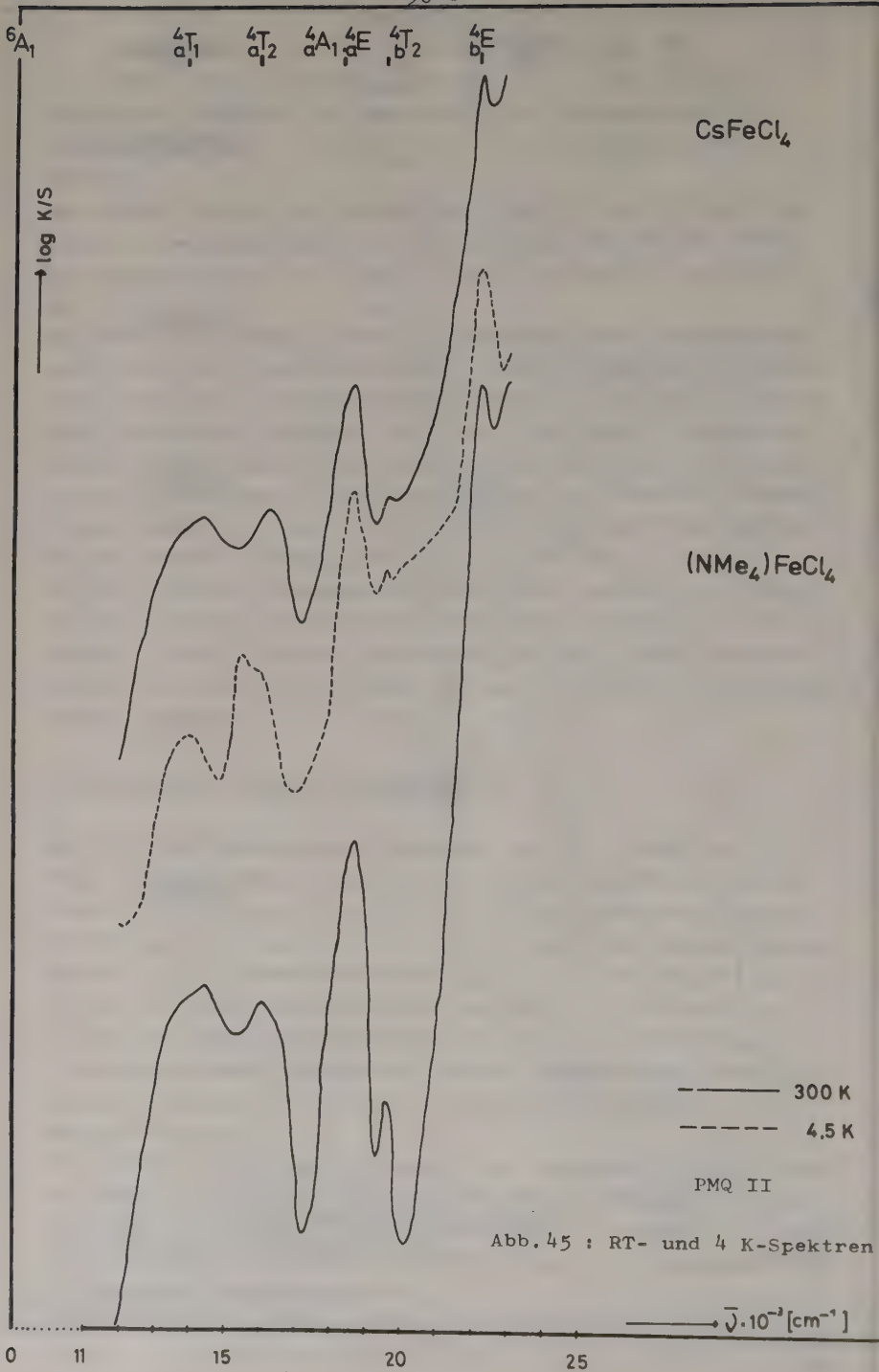


Tabelle 21: Eigene Meßergebnisse an Fe-III-Chloriden

Verbindung	Bandenlage und Zuordnung/cm ⁻¹			Bemerkung	Ligandenfeldparameter	
	${}^4A_{1g}$ (I)	4E_g (II)	${}^4A_{1g}$ (III)		Δ/cm^{-1}	B/cm^{-1}
FeCl ₃	8300	11500	-	RT, PMQ II	mtt B = 530 13000	-
$\alpha\text{-Cs}_3\text{Fe}_2\text{Cl}_9$	9600	13700	17900	RT, PMQ II	9600	510
Cs ₂ NaFeCl ₆ (aus MeOH, Schmelze, HCl-Lsg)	9500 $\pm$ 100	14000 + 200 (br.)	18600 $\pm$ 100	4K, PMQ II	10200	530
Co(NH ₃) ₆ FeCl ₆	9200	13500 (br.)	18500	4K, PMQ II	10700	530

Tabelle 2 : Bandenlagen und Zuordnung von FeCl_4 -Komplexen

Verbindung	Bandenlage und Zuordnung/ cm^{-1}					Bedingungen
	(I) ${}^4_{\text{aT}_1}$	(II) ${}^4_{\text{aT}_2}$	(III) ${}^4_{\text{aE}}, {}^4_{\text{A}_1}$	(IV) ${}^4_{\text{bT}_2}$	(V) ${}^4_{\text{bE}}$	
NaFeCl_4	13900 (sh) 14700	16700	18800	19700	-	RT-Messung, DMR 21
TlFeCl_4	~ 13500 (sh) 14200	16300	18300	19300	-	RT-Messung, DMR 21
RbFeCl_4	~ 13900 (sh) 14600	16400	18800	19700	22300	RT-Messung, DMR 21
CsFeCl_4	~ 13900 (sh) 14600	16500	18800	19700	22300	RT-Messung, DMR 21
	13800 (sh) 14300	16100 16300	18600	19600	22200	RT-Messung, PMQ II
	~ 14000	15500 15900	18800	19500	22200	${}^4\text{K}$, PMQ II
$(\text{NH}_4)_2\text{FeCl}_4$	~ 14100 (sh) 14600	16400	18700	19600	22300	RT-Messung, DMR 21
	~ 13900 14400	16000 16400 (sh)	18700	19600	22200	RT-Messung, PMQ II
$[\text{AsF}_6]\text{FeCl}_4$	~ 14000 (sh) 14500 14200	15900 16600 15900	18700	-	22100 (sh)	RT-Messung, DMR 21
		16400	18600	-	22100 (sh)	RT-Messung, PMQ II

Die intensive, schmale Bande bei 18700cm^{-1} wird auch bei den oktaedrischen Chloro-Verbindungen ($4K$ -Spektren) an dieser Stelle beobachtet, so daß sie in beiden Fällen dem Δ -unabhängigen 4E , 4A_1 -Übergang zuzuordnen ist. Der B-Wert für die FeCl_4^- -Komplexe berechnet sich daraus zu 535cm^{-1} und stimmt mit dem der oktaedrischen Verbindungen von 530cm^{-1} gut überein. Auffallend ist der etwas niedrigere B-Wert des TiFeCl_4 (520cm^{-1}), der durch die Verschiebung des 4A_1 , 4E -Termes nach tieferen Wellenzahlen (18300cm^{-1} gegenüber 18700cm^{-1}) bedingt ist.

Eine Deutung der bereits erwähnten Strukturierung innerhalb der 4aT_1 - und 4aT_2 -Terme (siehe Tabelle 21) wird von Vala und Mc Carthy [85] angeboten, indem sie die Spin-Bahn-Kopplung berücksichtigen. Die quantitative Rechnung mit $\xi = 420\text{cm}^{-1}$ liefert für beide Terme eine Aufspaltung von maximal 220cm^{-1} , so daß noch andere Effekte wie etwa axiale Komponenten (D_{2d}) wirksam sein müssen.

Die Ligandenfeldstärke errechnet sich aus dem 4aT_2 -Term zu 7500cm^{-1} (Mittelwert der Aufspaltung $\approx 16300\text{cm}^{-1}$), wenn die in Abb. 41 angegebenen kubischen Energiegleichungen zugrunde gelegt werden. Vergleicht man dieses Ergebnis mit den Δ -Werten der FeCl_6 -Verbindungen, so resultiert ein Δ_t/Δ_o -Verhältnis von etwa 0,7, was erheblich vom erwarteten Wert von ungefähr 0,5 abweicht. Berücksichtigt man jedoch, daß die Fe-Cl-Abstände im Tetraeder beträchtlich kleiner als im Oktaeder sind, so läßt sich bei deren Kenntnis, die Abweichung vom idealen Verhältnis ($4/9$) erklären. Aus Einkristall-Strukturuntersuchungen sind folgende Daten bekannt:

$$\text{Fe-Cl (Tetraeder)} \approx 2,19 \text{ \AA}$$

$$\text{Fe-Cl (Oktaeder)} \approx 2,38 \text{ \AA}$$

Setzt man diese Werte in die Beziehung

$$\frac{Dq_{\text{tetr.}}}{Dq_{\text{oktr.}}} = \left| \frac{R_{\text{oktr.}}}{R_{\text{tetr.}}} \right|^5 \cdot \frac{4}{9}$$

ein, so ergibt sich ein Wert von etwa 0,68, d.h. die Abstandsverringering im Tetraeder um $0,2 \text{ \AA}$ sollte den Δ -Wert von ca. 5000cm^{-1} (zu erwarten aus $\Delta_t = \Delta_o \cdot 0,5$) auf 7500cm^{-1} erhöhen.

Die von mir vorgeschlagene Zuordnung der einzelnen Banden

Tabelle 23: Anpassung der beobachteten Bandenlagen der FeCl_4^- -Komplexe

"Übergang"	beobachtete Bandenlage/ cm^{-1} FeCl_4^-	berechnete Bandenlage/ cm^{-1} $C/B = 5, \Delta/B = 12$ $B = 530\text{cm}^{-1}, \Delta = 7500\text{cm}^{-1}$	berechnete Bandenlage/ cm^{-1} von Vala und Mc Carthy [85] $C/B = 3,9, B = 550\text{cm}^{-1}, \Delta = 4700\text{cm}^{-1}$
$6A_1 \rightarrow 4aT_1$	14300 ± 400	13200	14100
$4aT_2$	16300 ± 400	16300	16370
$4aE, 4A_1$	18700	18550	18030
$4bT_2$	19600	20100	19500
$4bE$	22300	22250	20620
$4bT_1$	-	26500	22320

stimmt mit den Ergebnissen von Vala und Mc Carthy überein, jedoch differieren die zur Anpassung der beobachteten Banden verwendeten Parameter voneinander, da obige Autoren einen anderen C/B-Wert (3,9) verwendet haben. In Tabelle 23 ist die eigene Anpassung mit

$$C/B = 5, B = 530\text{cm}^{-1} \text{ und } \Delta = 7500\text{cm}^{-1}$$

derjenigen von Vala und Mc Carthy gegenübergestellt [85]

$$(C/B = 3,9, B = 550\text{cm}^{-1}, \Delta = 4700\text{cm}^{-1}).$$

3. Ligandenfeldspektren der Fluoro-Verbindungen

Die in Abb. 46 dargestellten Spektren einiger Fluoro-Verbindungen konnten bei RT nur mit extremer Verstärkung aufgelöst werden ($T = 90-110^\circ\text{K}$), so daß die Auswertung etwas unsicher ist. In Tabelle 24 sind die Bandenlagen der untersuchten Fe-III-Verbindungen sowie einige Literaturergebnisse mit den entsprechenden Zuordnungen zusammengestellt.

Die Ermittlung der Ligandenfeldparameter erfolgte aus den Energiegleichungen der Abb. 40. Die einzelnen Δ - und B-Werte sowie Literaturdaten können Tabelle 25 entnommen werden.

Auffallend, wie bei allen Fluoro-Verbindungen, ist wiederum die Verschiebung des Δ -Wertes vom FeF_3 (12700cm^{-1}) um etwa 1200cm^{-1} zu tieferen Wellenzahlen, wenn man mit den FeF_6 -Komplexen vergleicht ($\Delta \approx 13800 \pm 200\text{cm}^{-1}$), während die B-Werte innerhalb der Meßungenauigkeit übereinstimmen ($745 \pm 10\text{cm}^{-1}$).

Die Güte der Anpassung für FeF_6^{3-} -Komplexe mit den Parametern $B = 745\text{cm}^{-1}$ und $\Delta = 13800\text{cm}^{-1}$ (12700cm^{-1} für FeF_3) demonstriert die Tabelle 26.

Die Anpassung der beobachteten Spektren zeigt, daß sich die ersten drei Banden noch zuverlässig zuordnen lassen und somit diskutierbare Δ - und B-Werte ergeben, während ab 28000cm^{-1} keine eindeutige Zuordnung mehr möglich ist.

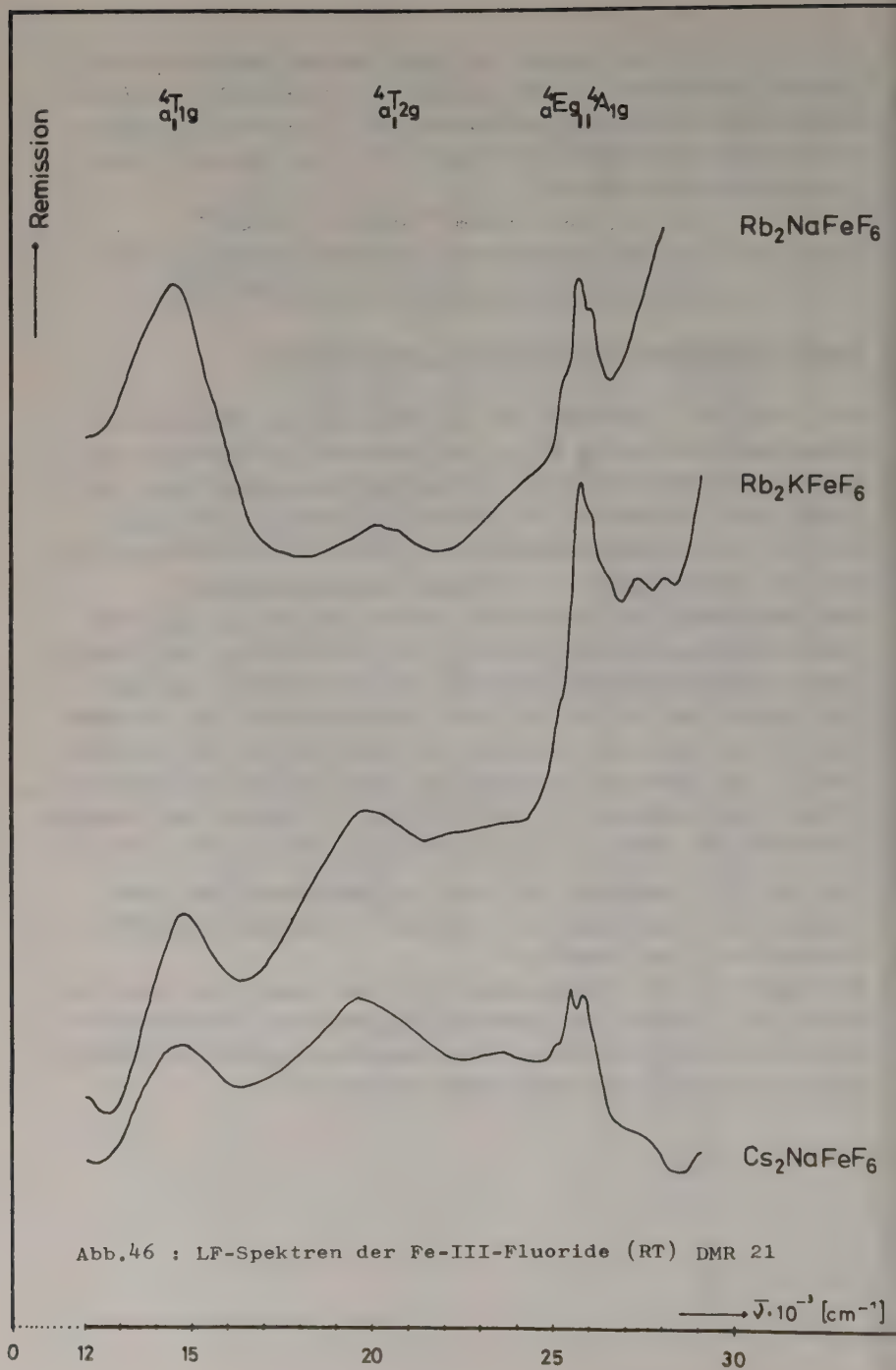


Tabelle 24 : Bandenlagen und Zuordnung von FeF_6 -Verbindungen

Verbindung	Bandenlage und Zuordnung/ cm^{-1}					Bemerkung
	${}^4_{aT}1g$ (I)	${}^4_{aT}2g$ (II)	${}^4_{aEG}, {}^4_{aA}1g$ (III)	${}^4_{bT}2g$ (IV)	${}^4_{bEG}$ (V)	
FeF_3	16150	21700	27100	29800	32300	[22]
	16500	21600	26700	29500	31600	[86]
K_3FeF_6	16600	21000	26600	29800	32000	[87]
$(\text{enH})_3\text{FeF}_6$	14200	19700	25400	28800	30200	[66]
$\text{Rb}_2\text{NaFeF}_6$	14400	10100	25700	-	-	
			26000			
Rb_2KFeF_6	14700	19800	25700	27400	-	eigene Messungen am DMIR 21
			26000 (sh)	28100		bei RT
			26400 (sh)			Substanzen von R. Haegeler
$\text{Cs}_2\text{NaFeF}_6$	14700	19600	25400	27500 (sh)	-	AK Babel
			25800			

Tabelle 25: Ligandenfeldparameter der Fe-III-Fluoride

Verbindung	Δ/cm^{-1} (aus ${}^4\text{aT}_{2g}$)	B/cm^{-1}	Struktur	Bemerkungen
FeF_3	12100 12700	775 755	VF_3 -Typ	$\Delta/B \approx 14$ Eigene Ausw. Mess. Hoppe
K_3FeF_6	133500	835	kub. Kryolith	[87]
$(\text{enH})_3\text{FeF}_6$	14000	845	unbekannt	[66]
$\text{Rb}_2\text{NaFeF}_6$	13600	740	kub. Elp.	$\Delta/B = 20$ $C/B = 5,0$
Rb_2KFeF_6	13900	740		
$\text{Cs}_2\text{NaFeF}_6$	14000	740	hex. 12 L	$B_0 \approx 930\text{cm}^{-1}$

Tabelle 26: Anpassung der Fe-III-Fluoride mit $\Delta/B = 20$,
 $C/B = 5,0$; $B = 745\text{cm}^{-1}$ sowie $\Delta = 13800\text{cm}^{-1}$
 (12700 cm^{-1} für FeF_3)

Experimentelle Bandenlage/ cm^{-1}		Zuordnung	berechnete Werte/ cm^{-1}	
FeF_6^{3-}	FeF_3		FeF_6^{3-}	FeF_3
(I) 14500 $\pm$ 200	16500	${}^4\text{aT}_{1g}$	15100	16200
(II) 19900 $\pm$ 200	21600	${}^4\text{aT}_{2g}$	20100	21300
(III) 25800 $\pm$ 200	26700	${}^4\text{aEg}, {}^4\text{A}_{1g}$	26000	26300
(IV) 28800	29500	${}^4\text{bT}_{2g}$	28300	28600
(V) -	31600	${}^4\text{bEg}$	31300	31500
(VI) -	-	${}^4\text{bT}_{1g}$	38300	38100

5. Co-III-Verbindungen

Co^{3+} -Ionen besitzen eine d^6 -Elektronenkonfiguration und können dementsprechend als high-spin ($t_{2g}^4 e_g^2$) oder als low-spin (t_{2g}^6) Komplexe vorliegen. Im Falle der Co-III-Fluoro-Verbindungen ist auf Grund magnetischer Messungen [88] ein high-spin-Zustand anzunehmen, da bei RT ein μ_{eff} -Wert von 5,1-5,3 B.M. gefunden wird (spin-only-Wert: 4,9 B.M.).

Der $^5T_{2g}$ -Grundzustand ($t_{2g}^4 e_g^2$) ist Jahn-Teller instabil und spaltet im Falle einer tetragonalen Komponente in einen 5E_g - sowie einen $^5B_{2g}$ -Term auf. Entsprechend dem Theorem von Jahn und Teller [46] muß der $^5B_{2g}$ Grundterm sein, so daß die Co-III-Komplexe gestauchte Einzeloktaeder enthalten sollten. Die kubischen Elpasolithe des Typs $A_2\text{BCoF}_6$ liefern jedoch röntgenographisch keinen Hinweis auf eine statische tetragonale Verzerrung des Grundzustandes, da diese nur sehr klein ist (π -Effekt).

Betrachtet man die in Abb.48 dargestellten Remissionsspektren einiger Fluoro-Komplexe, so ist teilweise eine massive Aufspaltung des angeregten 5E_g -Termes festzustellen, die aus einem dynamischen Jahn-Teller-Effekt resultiert ($t_{2g}^3 e_g^3$ -Elektronenkonfiguration).

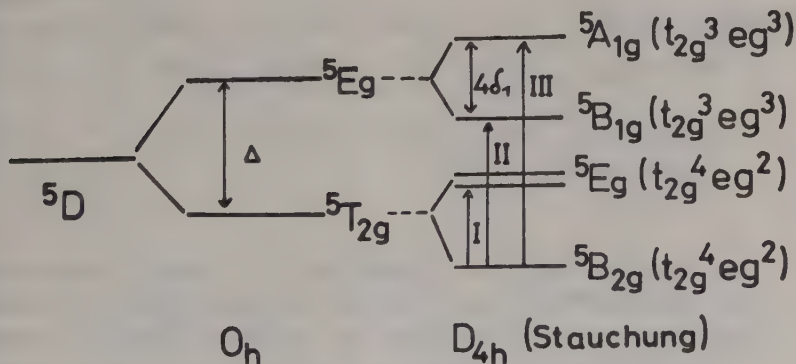


Abb.47 : Termschema des Co^{3+} -Ion bei axialer Verzerrung

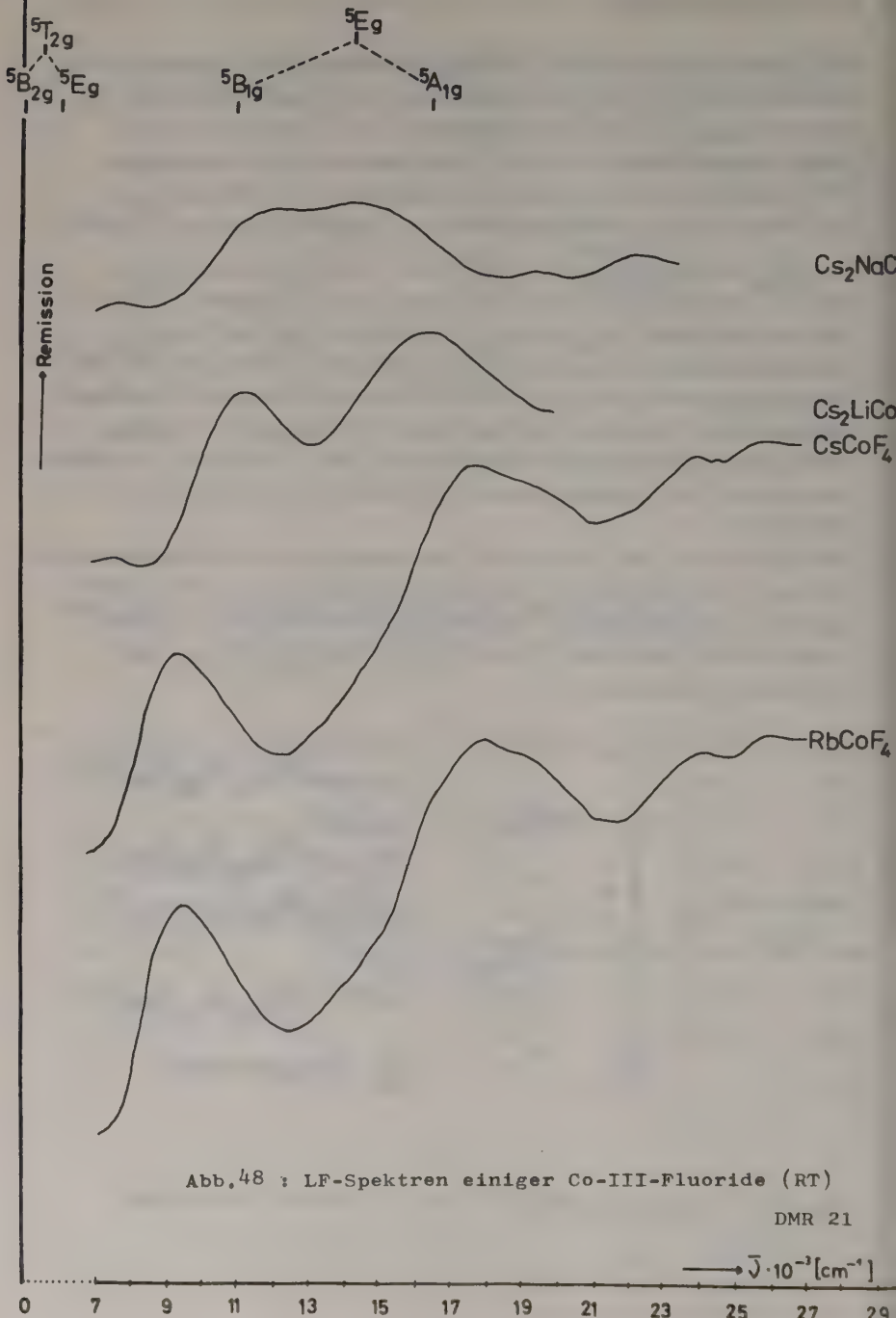


Abb. 48 : LF-Spektren einiger Co-III-Fluoride (RT)

DMR 21

Die Ligandenfeldstärke ist näherungsweise durch

$$\Delta \simeq (\text{III}) - 2\delta_1$$

gegeben, da die Aufspaltung des $^5T_{2g}$ ($3\delta_2$) den Ligandenfeldspektren nicht zu entnehmen ist (π -Effekt, sehr kleine Aufspaltung).

Die Bandenlagen, Δ - und $4\delta_1$ -Werte der vermessenen Co-III-Fluoride können Tabelle 27 entnommen werden.

Tabelle 27: Bandenlagen und Ligandenfeldparameter einiger Co-III-Fluoride

Verbindung	Bandenlage/cm ⁻¹		Ligandenfeldparameter/cm ⁻¹		Struktur Bemerkungen
	II ($^5B_{1g}$)	III ($^5A_{1g}$)	Δ	$4\delta_1$	
K ₂ NaCoF ₆	11800	14400	13100	2600	kub. Elp. [89]
Cs ₂ Na	12000	14500	13300	2500	eigene Mess.
Na ₃ CoF ₆	11800	14400	13100	2600	schw. tetr. } und monokl. } Verzerrungen } [89]
K ₃ CoF ₆	11400	14500	13000	3100	
Li ₃ CoF ₆	11200	14600	12900	3400	
Cs ₂ LiCoF ₆	11200	16100	13600	4900	eigene Mess.
Ba ₃ (CoF ₆) ₂	10200	16700	13450	6500	stark verzerrt [89]
CsCoF ₄	9500	17800	13600	8300	eigene Mess.
CoF ₃	11100	14700	12900	3600	verzerrter ReO ₃ -Typ [90]

Die Δ -Werte liegen in einem Bereich von $13300 \pm 300\text{cm}^{-1}$, während die Größe $4\delta_1$ von 2600cm^{-1} (kub. Verbindungen) bis 8300cm^{-1} (ACoF₄) variiert. In kubischen oder nur geringfügig verzerrten Wirtsgittern sollte die Aufspaltung $4\delta_1$ nur durch den Jahn-Teller-Effekt bestimmt sein, in den Verbindungen ACoF₄ überlagern sich jedoch durch das Gitter bedingte axiale Komponenten, die wahrscheinlich die $4\delta_1$ -Werte beträchtlich erhöhen (Tabelle 27).

1.7. Vergleich und Diskussion der Ligandenfeldparameter

In diesem Kapitel werden die Δ - und β -Werte der strukturgleichen $\ddot{\text{U}}$ -III-Chloride bzw. Fluoride zusammengestellt und Variationen der einzelnen Ligandenfeldparameter diskutiert.

Die Ligandenfeldstärken der kubischen $\text{A}_2\text{B}\ddot{\text{U}}\text{Cl}_6$ - und hexagonalen $\text{A}_3\ddot{\text{U}}_2\text{Cl}_9$ -Komplexe bewegen sich im erwarteten Bereich (siehe Tabelle 28), während die Δ -Werte von Verbindungen $\ddot{\text{U}}\text{Cl}_3$, z.T. recht erheblich nach höheren Wellenzahlen verschoben sind (insbesondere VCl_3 und FeCl_3 , siehe Tabelle 29).

Eine Deutung dieses Befundes wurde bereits in der Diplomarbeit [56] vorgeschlagen.

Die nephelauxetischen Verhältnisse $\frac{B}{B_0} = \beta$ beschreiben das Ausmaß der kovalenten Bindungsanteile innerhalb eines Komplexes. Für Chloro-Verbindungen ist ein Bereich von 0,57 bis 0,61 charakteristisch (Tabelle 28), d.h. die kovalenten Anteile sind in den strukturell unterschiedlichen Verbindungen sowie für verschiedene $\ddot{\text{U}}$ -Me-Ionen nahezu gleich groß (insbesondere vergleichbare Kovalenz für Fe-Cl-Bindungen in tetraedrischer und oktaedrischer Koordination).

Die β -Werte der hexagonalen $\text{Cr}_2\text{Cl}_9^{3-}$ - und $\text{Fe}_2\text{Cl}_9^{3-}$ -Verbindungen liegen vergleichsweise etwas niedriger ($\beta \approx 0,55$); vermutlich der Einfluß direkter Me-Me-Wechselwirkungen.

Die Ligandenfeldstärken der kubischen Fluoro-Elpasolithe sind größer als die der $\ddot{\text{U}}\text{F}_3$ -Verbindungen (Tabelle 30). Dieser Befund läßt sich mit einer kontrapolarisierenden Wirkung der $\ddot{\text{U}}^{3+}$ -Ionen auf die $\ddot{\text{U}}$ -F-Bindungen in den $\ddot{\text{U}}\text{F}_3$ -Verbindungen erklären (vergleiche Ferguson et.al [68]), während die $\ddot{\text{U}}\text{F}_6$ -Oktaeder in den Elpasolithen von Alkalimetall-Kationen umgeben und daher weitgehendst "bindungsisoliert" sind. Der nephelauxetische Effekt aller Fluoride beträgt etwa 20% ($\beta \approx 0,8$) und ist somit wesentlich geringer als in den entsprechenden Chloro-Verbindungen ($\approx 40\%$) (vergleiche Stellung beider Liganden in der nephelauxetischen Serie).

Tabelle 28: Ligandenfeldparameter der kubischen und hexagonalen Chloro-Verbindungen

Verbindung	Δ / cm^{-1}	B_{35} / cm^{-1}	$\beta = \frac{B}{B_0}$	Struktur
A_2BTiCl_6	12100 ± 100	-		kub. Elp. $\text{A}^{\text{I}}, \text{B}^{\text{I}} = \text{Alkali}$
A_2BVCl_6	12500 ± 200	530	0,60	
A_2BCrCl_6	13300 ± 200	550	0,60	
A_2BMoCl_6	18800 ± 200	400	0,625	
FeCl_6^{3-}	10500 ± 200	530	0,57	kub. Elp. Cs_2Na NaCl-Typ: $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$
AFeCl_4	7500	530	0,57	isolierte FeCl_4 -Tetraeder
$\text{Cs}_3\text{Ti}_2\text{Cl}_9$	12000-12500 (abgeschätzt)	-	-	hexagonaler $\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$ -Typ
$\text{Cs}_3\text{V}_2\text{Cl}_9$	12500	525	0,60	
$\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$	13200	505	0,55	
$\text{Cs}_3\text{Fe}_2\text{Cl}_9$	9600	510	0,55	

Tabelle 29: Ligandenfeldparameter der UCl_3 -Verbindungen

Verbindung	Δ / cm^{-1}	B / cm^{-1}	β	Struktur
$\alpha\text{-TiCl}_3$	12700	-	-	hexagonaler
VCl_3	13750	530	0,60	
CrCl_3	13900	525	0,57	BiJ_3 -Typ
FeCl_3	13000	-	-	

Tabelle 30: Ligandenfeldparameter der Fluoro-Verbindungen

Verbindung	Δ/cm^{-1}	B_{35}/cm^{-1}	B_0	β	Struktur Bemerkungen
A_2BTiF_6	17300 ± 300	-	-	-	
A_2BVF_6	16200 ± 200	640	860; 0,75		kub. Elp.
A_2BCrF_6	16000 ± 200	725	920; 0,79		
A_2BMnF_6	14400 ± 100	780	965; 0,80		tetr. verzerrter Elpasolith
A_2BFeF_6	13800 ± 200	740	930; 0,80		
A_2BCoF_6	13100	-	-	-	kub. Elp.
TiF_3	15900	-	-	-	
VF_3	15240	640		0,75	ReO_3 -Typ
CrF_3	14600	725		0,79	
MnF_3	14000	770		0,80	monoklin ver- zerrt
FeF_3	12700	755		0,81	
CoF_3	12900	-		-	ReO_3 -Typ

Die Diskussion der axialen Verzerrungsparameter δ_1 ; δ_2 und v erfolgt gesondert in Kapitel V.

ESR und magnetische Messungen

1. Allgemeine Bemerkungen

Die ESR-Spektren von d^n -Kationen werden sehr oft durch kurze Spin-Gitter-Relaxationszeiten (dicht benachbarte Niveaus zum Grunddoublett) sowie der Nullfeldaufspaltung D erschwert.

Im Falle der d^1 -Ionen (Ti^{3+}) läßt sich die axiale Komponente δ des ${}^2T_{2g}$ -Grundtermes prinzipiell mit der ESR-Spektroskopie sowie der Messung der magnetischen Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur als zwei voneinander unabhängige Methoden erhalten.

Für d^2 -Ionen (V^{3+}) ist auf Grund der großen Nullfeldaufspaltung ($D > 4\text{cm}^{-1}$) mit normalen Magnetfeldstärken ($H \approx 20\text{ kG}$) kein ESR-Signal zu erhalten. Die Untersuchung des ${}^3a_{1g}$ -Grundzustandes ist deshalb experimentell mit magnetischen Suszeptibilitätsmessungen in Abhängigkeit von der Temperatur wesentlich einfacher.

Die Meßergebnisse beider Methoden an einigen Ti-III- und V-III-Verbindungen werden daher in diesem Kapitel ausführlich diskutiert.

2. Ti-III-Verbindungen

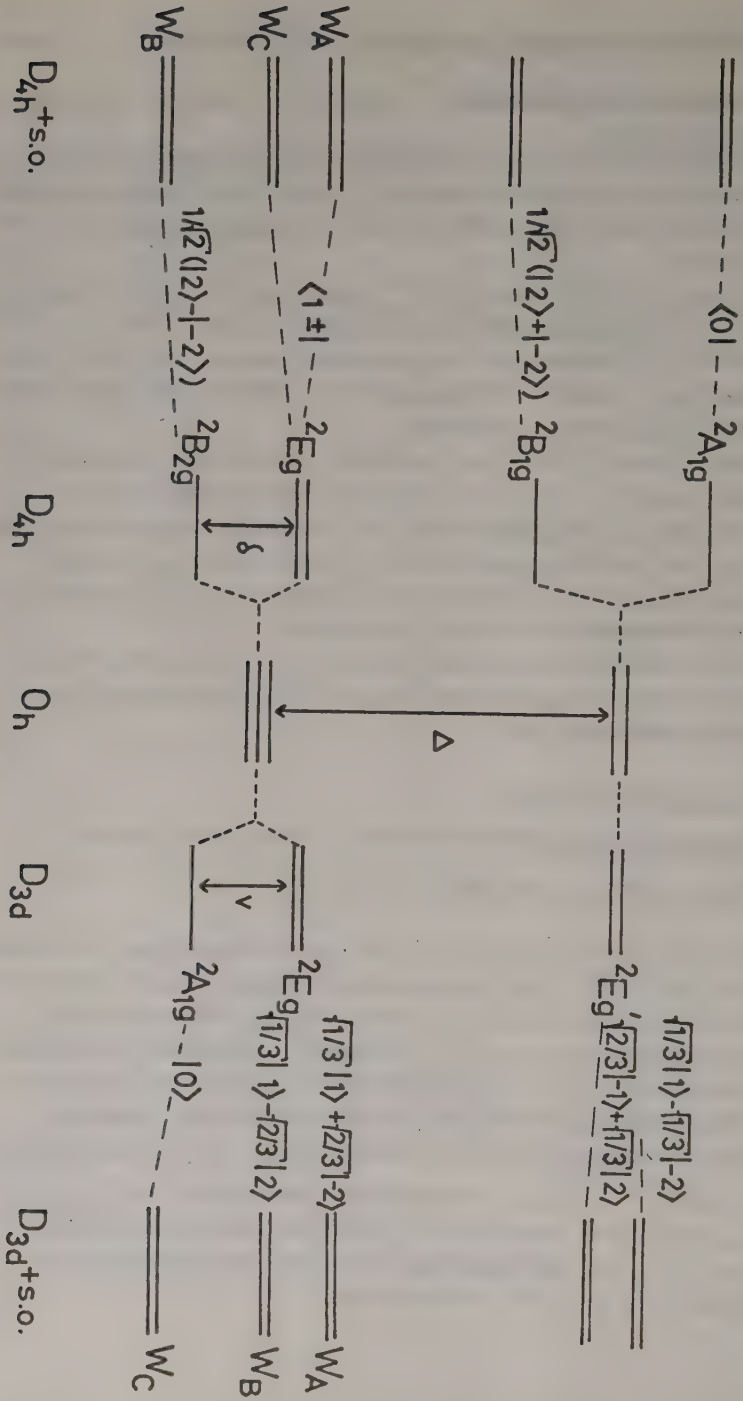
2.1. ESR-Spektroskopie

Theoretische Grundlagen

Bei d^1 -konfigurierten Kationen muß entsprechend dem Theorem von Jahn und Teller ein einfach bahnentarteter Term Grundzustand sein, so daß entweder ein ${}^2B_{2g}$ (tetragonale Stauchung) oder ein ${}^2A_{1g}$ (trigonale Stauchung) den Grundterm bildet. Die zusätzliche Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung erzeugt in beiden Fällen drei Kramers-Doubletts im Bereich des oktaedrischen ${}^2T_{2g}$ -Grundtermes [91].

In Abb. 49 ist das vollständige Termschema für D_{4h} - bzw. D_{3d} -Symmetrie dargestellt, wenn die axialen Parameter δ bzw. v in der Größenordnung der Spin-Bahn-Kopplung λ liegen und $\Delta \gg \delta(v)$ sowie λ ist.

Abb. 49 : Termschema von d¹-Kationen in axialer LF-Umgebung (Stauchung) mit Spin-Bahn-Kopplung



Die Energien und Wellenfunktionen der drei Kramers-Dubletts erhält man durch Bildung der Matrix-Elemente zwischen den sechs Wellenfunktionen des ungestörten 2T_2 -Grundtermes:

$$1/\sqrt{2}(|2, \pm 1/2\rangle - |-2, \pm 1/2\rangle); |1, \pm 1/2\rangle; |-1, \pm 1/2\rangle$$

(vierzählige Quantisierungsachse)

$$\sqrt{1/3}|1, \pm 1/2\rangle + \sqrt{2/3}|-2, \pm 1/2\rangle; \sqrt{1/3}|-1, \pm 1/2\rangle - \sqrt{2/3}|2, \pm 1/2\rangle; |0, \pm 1/2\rangle$$

(dreizählige Quantisierungsachse). Der Energieoperator ist

$$\hat{\mathcal{H}} = v_{\text{axial}} + \lambda \hat{L} \cdot \hat{S}, \quad (1)$$

wenn keine Wechselwirkung mit dem angeregten 2E_g -Term berücksichtigt wird.

Die Lösung der Säkulardeterminante sechster Ordnung liefert sowohl bei trigonaler als auch tetragonaler Komponente drei zweifach entartete Energie-Zustände, die nur von λ und v bzw. δ abhängen.

Nach den Rechnungen von Bleany [91] und anderen Autoren (Bolton, Wertz [92]) ergeben sich für eine tetragonale Stauchung folgende Termenergien und Wellenfunktionen im Bereich des 2T_2 -Grund-Zustandes:

$$\text{===== } W_A \equiv \delta/2 + \lambda/4 + 1/2S \quad \begin{cases} A^+ = \sin\omega|G, +1/2\rangle \\ \quad + \cos\omega|1, +1/2\rangle \\ A^- = \sin\omega|G, +1/2\rangle \\ \quad - \cos\omega|-1, -1/2\rangle \end{cases}$$

$$\text{===== } W_C \equiv \delta - \lambda/2 \quad \begin{cases} C^+ = |1, +1/2\rangle \\ C^- = |-1, -1/2\rangle \end{cases}$$

$$\text{===== } W_B \equiv \delta/2 + \lambda/4 - 1/2S \quad \begin{cases} B^+ = \cos\omega|G, +1/2\rangle \\ \quad + \sin\omega|-1, -1/2\rangle \\ B^- = \cos\omega|G, -1/2\rangle \\ \quad - \sin\omega|1, +1/2\rangle \end{cases}$$

$D_{4h} + \text{s.o.}$

Abb.50: Energien der Grund-Kramers-Dubletts

Hierbei sind die Größen S , ω und G wie folgt definiert:

$$S = (\delta^2 + \lambda\delta + 9/4\lambda^2)^{1/2}$$

$$\tan 2\omega = \frac{\sqrt{3}\lambda}{\delta + \lambda/2}$$

$$G = \sqrt{1/2}(|2\rangle - |-2\rangle)$$

Die Wirkung eines äußeren Magnetfeldes H auf das Grund-Dublett B^+ in der Näherung $g\beta H \ll \lambda, \delta(v)$ läßt sich durch

den Zeeman-Operator

$$\hat{\chi}_Z = \beta_e (\hat{L}_z + g_s \hat{S}_z) \vec{H} \quad (2)$$

beschreiben, der die Entartung des Dubletts aufhebt, so daß zwei Zeeman-Niveaus mit $m_s = \pm 1/2$ resultieren:

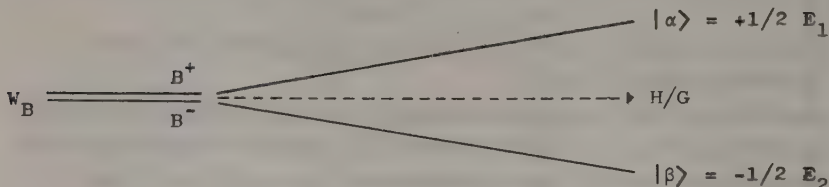


Abb.51 : Zeeman-Energien für Grund-Dublett W_B

Die Lösung der Energie-Matrix wird durch Einführung eines "fiktiven" Spins $\tilde{S} = 1/2$ mit $m_{\tilde{s}} = \pm 1/2$ für den Grundzustand W_B wesentlich vereinfacht. Hierbei wird der Beitrag des Bahndrehimpulses im Zeeman-Operator durch den g-Tensor, der als experimentelle Größe zugänglich ist, aufgefangen. Mit den Spinfunktionen $|\alpha\rangle$ und $|\beta\rangle$ ergibt sich folgende Säkular-Determinante:

$$\begin{vmatrix} \langle \alpha | & | \alpha \rangle \\ 1/2 g_{\parallel} \beta_e H_z - E & 1/2 g_{\perp} \beta_e H_- \\ \langle \beta | & | \beta \rangle \\ 1/2 g_{\perp} \beta_e H_+ & 1/2 g_{\parallel} \beta_e H_z - E \end{vmatrix} = 0$$

Die Lösungen liefern die Zeeman-Energien

$$E_{1,2} = \pm 1/2 \beta_e [g_{\parallel}^2 H_z^2 + g_{\perp}^2 (H_x^2 + H_y^2)]$$

Will man die g-Werte für das Grund-Dublett W_B berechnen, so sind der vollständige Zeeman-Operator

$$\hat{\chi}_Z = \beta_e H_z (\hat{L}_z + 2\hat{S}_z) + \beta_e H_x (\hat{L}_x + 2\hat{S}_x) + \beta_e H_y (\hat{L}_y + 2\hat{S}_y) \quad (3),$$

sowie die Wellenfunktionen B^+ und B^- zu verwenden:

$$g_z = 2 \langle B^+ | \hat{L}_z + 2\hat{S}_z | B^+ \rangle \quad (4)$$

$$g_x = 2 \langle B^+ | \hat{L}_x + 2\hat{S}_x | B^- \rangle \quad (5)$$

$$g_y = 2i \langle B^+ | \hat{L}_y + 2\hat{S}_y | B^- \rangle \quad (6)$$

Die Auswertung der Matrix-Elemente liefert folgende g-Werte, wenn $g_z = g_{\parallel}$ und $g_x = g_y = g_{\perp}$ gesetzt wird:

$$g_{\parallel} = 2,0023(\cos^2 \Theta - 2\sin^2 \Theta) = 2\cos^2 \Theta - (1 - \cos^2 \Theta) \quad (7)$$

$$g_{\perp} = 2,0023(\cos^2 \Theta - \sqrt{2}\sin \Theta \cos \Theta) \\ = 1 + \cos^2 \Theta - \sqrt{2}\sin^2 \Theta \quad (8)$$

$$\text{Mit } \sin^2 \Theta \approx 1/2(1 - \frac{1 + \frac{\lambda}{2\delta}}{S}), \cos^2 \Theta \approx 1/2(1 + \frac{1 + \frac{\lambda}{2\delta}}{S})$$

sowie $\sin \Theta \cos \Theta \approx \frac{\lambda}{\sqrt{2}\delta} \cdot \frac{1}{S}$ ergibt sich näherungsweise:

$$g_{\parallel} \approx 3/S(\delta + \lambda/2) - 1 \quad (9)$$

$$g_{\perp} \approx 1/S(\delta - 3/2\lambda) + 1 \quad (10)$$

Eine Korrektur der g-Werte ist notwendig, wenn LS-Beimischungen des angeregten 2E_g -Termes zum Grundzustand W_B berücksichtigt werden. In diesem Falle ist eine Störungsrechnung zur Ermittlung der Korrekturen ausreichend, da $\Delta \gg \lambda$ und δ ist. Nach Watanabe und Fujiwara [93] sind die korrigierten Wellenfunktionen des Grund-Dubletts W_B durch

$$|B^+\rangle = \cos\omega 1/\sqrt{2}(|2, +1/2\rangle - |-2, +1/2\rangle + \sin\omega |-1, -1/2\rangle) \\ - \lambda/\Delta E [\cos\omega + 1/\sqrt{2}\sin\omega] \cdot 1/\sqrt{2} [|2, +1/2\rangle + |-2, +1/2\rangle]$$

und

$$|B^-\rangle = \cos\omega 1/\sqrt{2}(|2, -1/2\rangle - |-2, -1/2\rangle - \sin\omega |+1, +1/2\rangle) \\ + \lambda/\Delta E [\cos\omega + 1/\sqrt{2}\sin\omega] \cdot 1/\sqrt{2} [|2, -1/2\rangle + |-2, -1/2\rangle]$$

gegeben, d.h. man erhält Beimischungen aus dem $^2B_{1g} (^2E_g)$ in den Grundzustand. Die zusätzlichen Beiträge $\Delta g_{\parallel}$ und $\Delta g_{\perp}$ können mit

$$\Delta g_{\parallel} = - \frac{8\lambda_0}{\Delta E} (\cos^2 \omega + 1/\sqrt{2}\cos\omega \sin\omega) \quad (11)$$

$$\text{und} \quad \Delta g_{\perp} = \frac{8\lambda_0}{\Delta E} (\sin\omega \cos\omega + 1/\sqrt{2}\sin^2 \omega) \quad (12)$$

angegeben werden.

Die Größe dieser Korrekturen ist von der Lage des Überganges $^2B_{2g} \rightarrow ^2B_{1g} (\Delta E)$ abhängig und verringert sich mit zunehmenden ΔE .

Die Abhängigkeit dieser korrigierten g-Werte von der tetragonalen Komponente δ mit den Parametern $\lambda_0 = 154\text{cm}^{-1}$ und $\Delta E (^2B_{2g} \rightarrow ^2B_{1g}) = 11600\text{cm}^{-1}$ ist in Abb.52 dargestellt und zeigt, daß für δ zwischen 0 und 600cm^{-1} $g_{\parallel} > g_{\perp}$ ist.

Man kann quantitativ zeigen, daß bei der Bildung von oktaedrischen MO's zwischen Metall-d- und Ligand-p-Orbitalen innerhalb eines $\ddot{U}$ -Me-Komplexes der Bahndrehimpuls $\hat{l}$ der an der Bindung beteiligten d-Orbitale gegenüber dem der

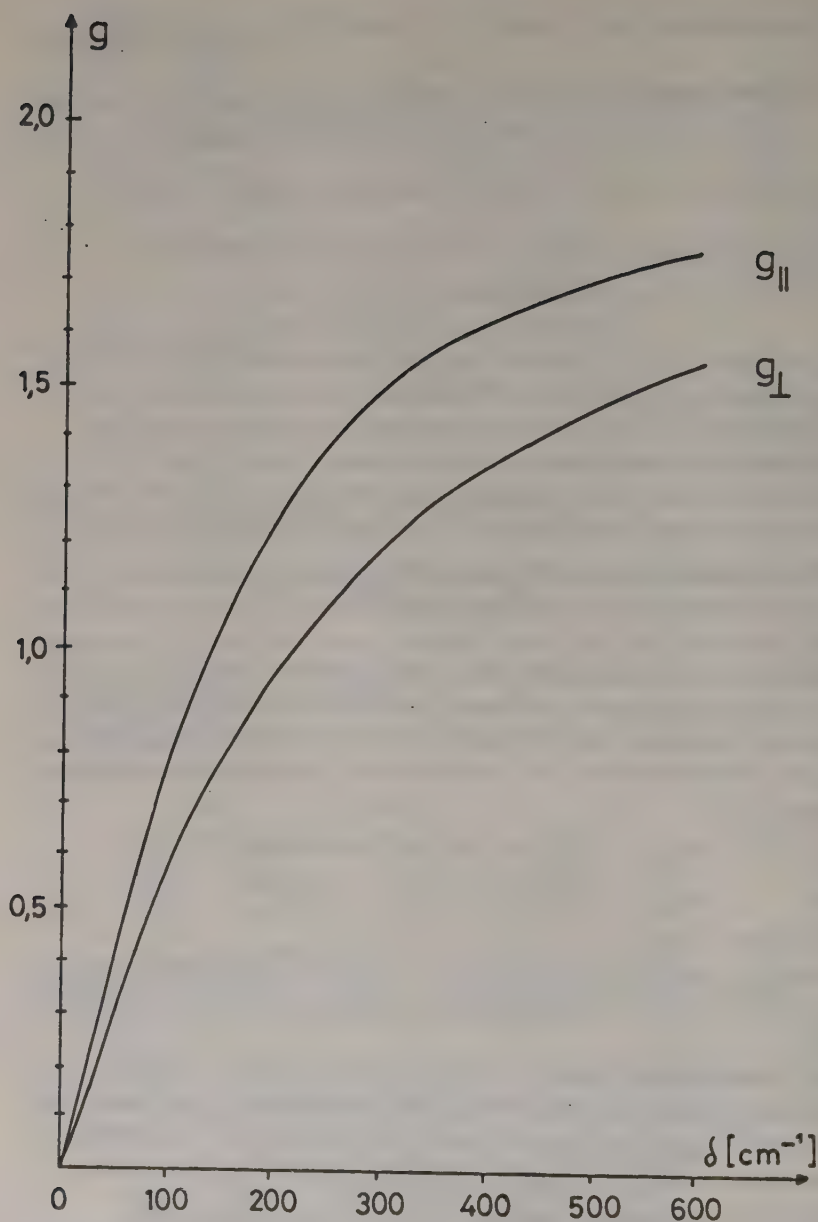


Abb. 52 : Abhängigkeit der korrigierten g -Werte von δ mit $\lambda_0 = 154\text{cm}^{-1}$ und $\Delta E = 11600\text{cm}^{-1}$

gasförmigen Metall-Ionen erniedrigt wird.

Rechnet man mit reinen Metall-d-Funktionen (siehe Basissatz für Energien der Kramers-Dubletts), so muß die Reduktion von $\hat{1}$ durch einen Parameter erfaßt werden, der als Orbital-Reduktions-Faktor k bezeichnet wird [94].

Auf Grund der Überlegungen von Gerloch und Miller [95] ist der Orbital-Reduktions-Faktor durch

$$k = 1 - \alpha^2 N^2 \approx N^2 \quad (13)$$

gegeben. N ist der Normierungsfaktor und α bedeutet der Mischungskoeffizient der Ligand-p-Orbitale, wenn die Gesamtwellenfunktion eines t_{2g} -MO's durch

$$\Psi = N(t_{2g} - \alpha L)$$

gegeben ist.

Die Größe $\alpha^2 N^2$ beschreibt den Einfluß der Beimischung von Ligandenorbitalen zum t_{2g} -Grundzustand und hat zur Folge, daß $k \leq 1$ wird.

Der abgeänderte Energieoperator hat die Form:

$$\hat{\mathcal{H}} = v'_{\text{tetr.}} + \lambda_0 k \hat{L} \cdot \hat{S} + \beta_e (k \hat{L} + g_e \hat{S}) \vec{H} \quad (14)$$

Bleany et al. [91] haben mit diesem Operator die g -Werte für das Grund-Dublett B^+ berechnet und erhalten

$$g_{\parallel} = 2 \cos 2 \Theta - k(1 - \cos 2 \Theta) \quad (15)$$

$$g_{\perp} = |1 + \cos 2 \Theta - \sqrt{2} k \sin 2 \Theta| \quad (16)$$

mit $\tan 2 \Theta = \frac{\sqrt{2} \lambda_{\text{red}}}{\delta + 1/2 \lambda_{\text{red}}}$, wenn keine Wechselwirkungen

mit dem angeregten 2E_g -Term berücksichtigt werden. Der Parameter k beschreibt in den obigen g -Werten eine Reduktion des Bahndrehimpulses innerhalb der t_{2g} -Orbitale, die im oktaedrischen Komplex nur an π -Bindungen beteiligt sind. Berücksichtigt man die Beimischung des ${}^2B_{1g}({}^2E_g)$ zum Grund-Dublett W_B , so ergibt sich für die Korrekturen:

$$\Delta g_{\parallel} = -\frac{8 \lambda_0 k'^2}{\Delta E} (\cos^2 \Theta + 1/\sqrt{2} \cos \Theta \sin \Theta) \quad (17)$$

$$\Delta g_{\perp} = \frac{8 \lambda_0 k'^2}{\Delta E} (\sin \Theta \cos \Theta + 1/\sqrt{2} \sin^2 \Theta) \quad (18)$$

Der Parameter k' ist näherungsweise das Produkt aus N und N' , wobei N sowie N' die Anteile der Metall-d-Funktionen im t_{2g} -Grundzustand bzw. im angeregten E_g -Term sind ($k/k' \approx N/N'$).

Da der E_g -Zustand σ -antibindend ist, sollte $N > N'$ sein

¹⁾ λ_{red} ist die reduzierte Spin-Bahn-Kopplungskonstante, wenn der Operator $\lambda_0 k \hat{L} \cdot \hat{S}$ benutzt wird.

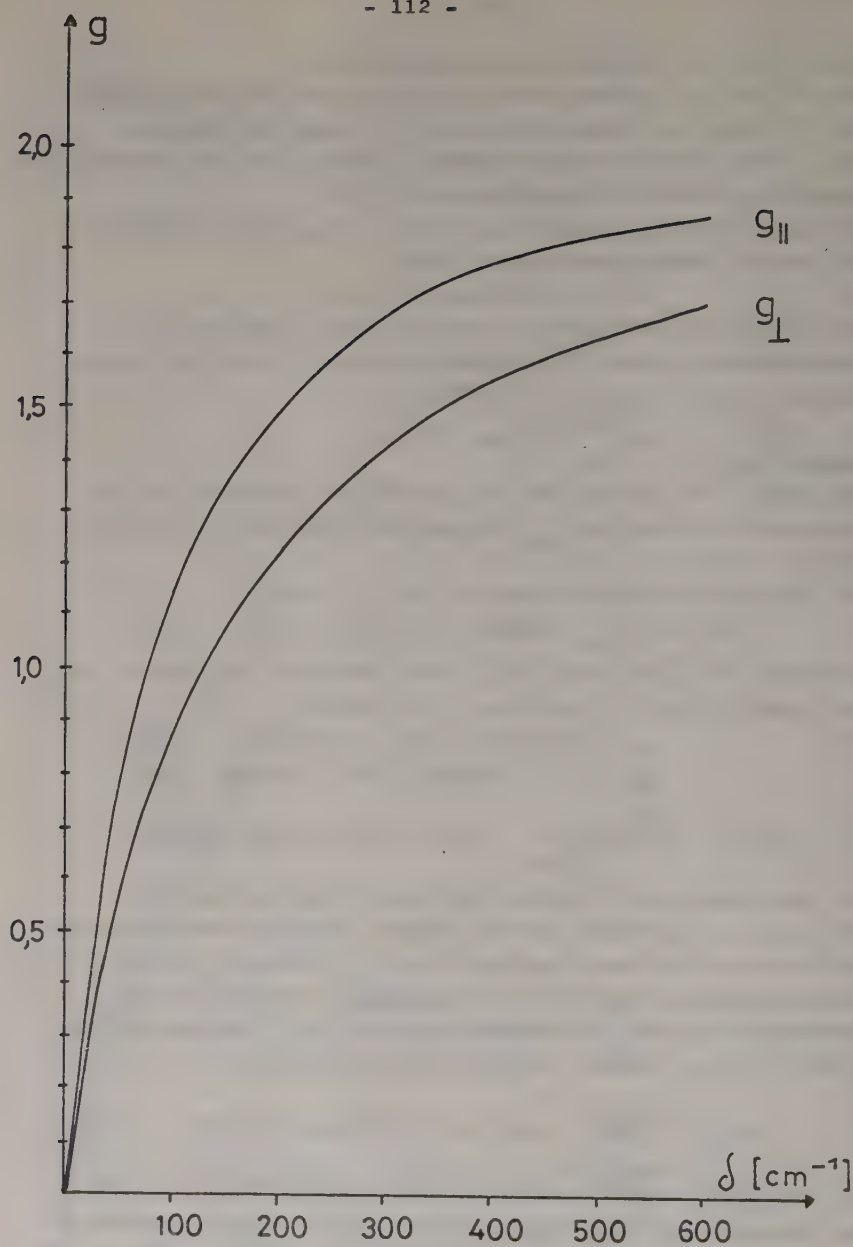


Abb. 53 : Abhängigkeit der g -Werte von δ bei Berücksichtigung von Kovalenzanteilen ($k = 0,8$; $k' = 0,6$; $\lambda_{\text{red}} = 125\text{cm}^{-1}$ und $\Delta E = 11600\text{cm}^{-1}$).

und damit die Relation $k > k'$ gelten. Die entsprechende Reduktion der Spin-Bahn-Kopplungskonstanten $\lambda'_{\text{red}} = k'^2 \lambda_0$ bedingt, daß $\lambda_0 > \lambda_{\text{red}} > \lambda'_{\text{red}}$ wird.

Im Falle der tetragonal gestauchten TiCl_6 -Oktaeder sollte eine geringe k -Anisotropie, bedingt durch unterschiedliche Metall-Ligand-Abstände, vernachlässigbar sein, so daß die Berechnung der g -Werte mit $k_{\parallel} \approx k_{\perp} = k$ und $\lambda_{\parallel} \approx \lambda_{\perp} = \lambda_{\text{red}}$ erfolgen kann.

Die Abhängigkeit der $g_{\parallel}$ - und $g_{\perp}$ -Werte vom axialen Aufspaltungsparameter δ ($^2T_{2g}$ -Grundzustand) wurde für die Ti-III-Chloride mit vernünftigen Ausgangsgrößen berechnet und ist in Abb.53 dargestellt:

$$k' \approx 0,6 \text{ (analog } \text{CrCl}_6^{3-})$$

$$k \approx 0,8$$

$$\lambda'_{\text{red}} = 100\text{cm}^{-1}$$

$$\lambda_{\text{red}} = 125\text{cm}^{-1}$$

$$\Delta E \approx 11600\text{cm}^{-1}$$

$$\delta = 0 \text{ bis } 600\text{cm}^{-1}$$

Im Vergleich zur Abb.52 (keine k -Faktoren) hat sich keine signifikante Veränderung ergeben; es werden lediglich die g -Werte näher 2,00 berechnet.

Interpretation der ESR-Spektren von Ti-III-Chloriden

Die ESR-Spektren der Ti-III-Chloride wurden bei RT, 77 K sowie zum Teil bei 4,2 K aufgenommen und sind in Abb.54 dargestellt. Die Lage der Signale und das Intensitätsverhalten der Verbindungen können Tabelle 31 entnommen werden.

Die sehr großen Linienbreiten der ESR-Signale (≈ 4000 - 5000 G) bei 77 K deuten auf eine kurze Spin-Gitter-Relaxationszeit, was auf Grund der relativ dicht benachbarten $^2B_{2g}$ - und 2E_g -Niveaus ($^2T_{2g}$) auch zu erwarten ist.

Literaturergebnisse [96, 97] zeigen, daß für $\delta \geq 2000\text{cm}^{-1}$ ESR-Signale bei RT sehr leicht meßbar sind, während für $\delta < 100\text{cm}^{-1}$ Messungen bei He-Temperaturen notwendig sind [98].

Die axiale Komponente des $^2T_{2g}$ dürfte im Falle der Ti^{III} -Chloro-Verbindungen deshalb nur wenige Hundert Wellenzahlen betragen.

Die Auswertung der 77 K-Spektren (Pulver) liefert die in

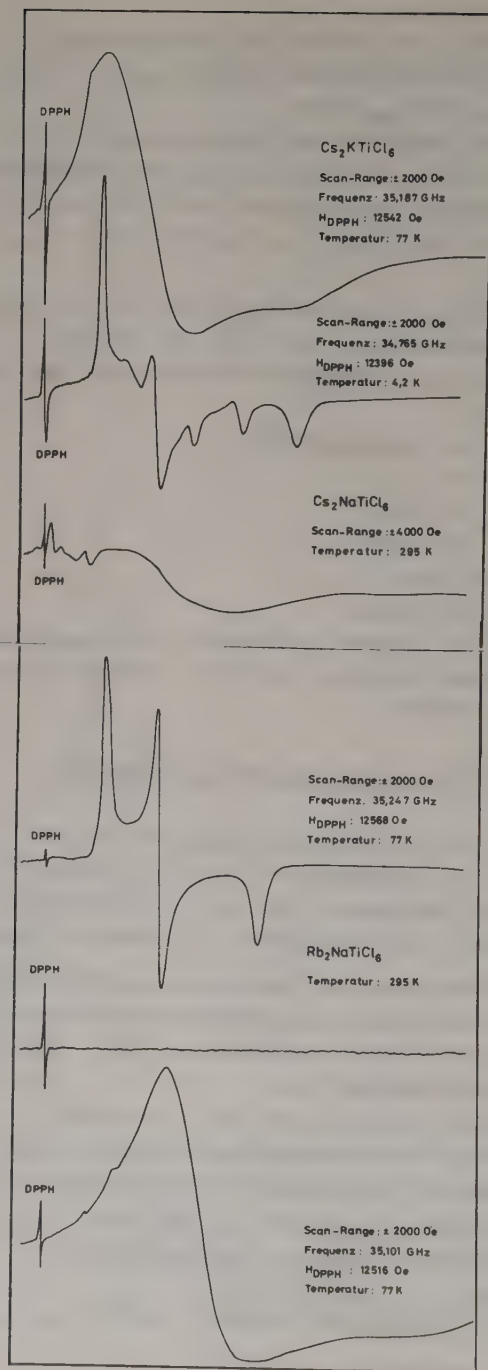


Abb. 54:
ESR-Spektren der
Ti-III-Chloride

Tabelle 31 angegebenen g-Werte.

Tabelle 31: Lage der ESR-Signale und Intensitätsverhalten

Verbindung	300 K	77 K	4,2 K
$\text{Cs}_2\text{NaTiCl}_6$	<u>Verstärkung: 630</u> breites Signal (4000-5000 G) mit geringer Intensität	<u>Verstärkung: 80</u> 3 scharfe, intensitätsstarke und schmale Signale $g_1 \approx 1,93$ $g_2 \approx 1,88$ $g_3 \approx 1,78$	-
$\text{Rb}_2\text{NaTiCl}_6$	<u>Verstärkung: 500</u> kein Signal	<u>Verstärkung: 160</u> breites, anisotropes Signal (4000 G) mit großer Intensität $g_{\perp} \approx 1,83_6$ $g_{\parallel} \approx 1,66_2$	-
$\text{Cs}_2\text{KTiCl}_6$	<u>Verstärkung: 630</u> schmales, anisotropes, intensitäts- schwaches Signal	<u>Verstärkung: 160</u> breites, anisotropes Signal (4000 G) mit großer Intensität $g_{\perp} = 1,89_4$ $g_{\parallel} = 1,76_1$	<u>Verstärkung:</u> ⁴⁰ mehrere scharfe Signale

Die experimentellen g-Werte lassen sich mit den theoretischen Gleichungen (15, 16, 17 und 18) nur sehr schlecht anpassen, wenn die in Abb.53 angegebenen Parameter zugrunde gelegt werden ($g_{\parallel} > g_{\perp}$, Abb.53).

Eine bessere Anpassung der g-Werte ist nur möglich, wenn Anisotropien in k mit $k_{\perp} < k_{\parallel}$ und in λ_{red} mit $\lambda_{\perp} < \lambda_{\parallel}$ angenommen werden.

Mit den Parametern

$k_{\parallel} \approx 0,8$; $k_{\perp} \approx 0,3$; $\lambda_{\parallel} \approx 125\text{cm}^{-1}$; $\lambda_{\perp} \approx 50\text{cm}^{-1}$; $k' \approx 0,6$
sowie $\Delta E \approx 11600\text{cm}^{-1}$,

erhält man theoretische g-Werte in Abhängigkeit von δ , die die Bedingung $g_{\perp} > g_{\parallel}$ erfüllen (siehe Abb.55).

Daraus ergeben sich folgende g- und δ -Werte:

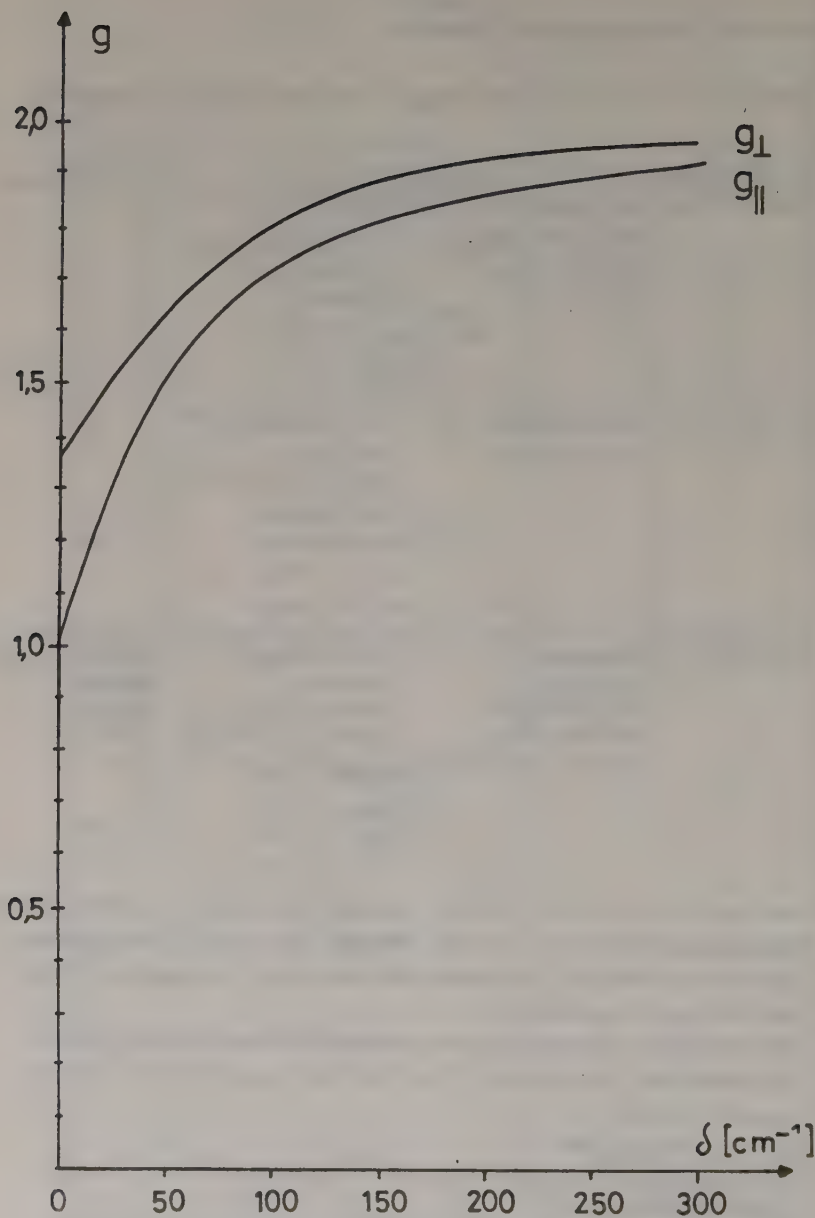


Abb. 55 : Abhängigkeit der g -Werte von δ für große Anisotropien in k und λ_{red} ($k_{\parallel} = 0,8$; $k_{\perp} = 0,3$; $\lambda_{\parallel} = 125\text{cm}^{-1}$ und $\lambda_{\perp} = 50\text{cm}^{-1}$).

$$\begin{aligned} \underline{\underline{\text{Rb}_2\text{NaTiCl}_4}}: \quad g_{\perp \text{ber.}} &\approx 1,80 \quad (g_{\perp \text{exp.}} = 1,83_6) \\ g_{\parallel \text{ber.}} &\approx 1,72 \quad (g_{\parallel \text{exp.}} \approx 1,66_2) \\ \delta &\approx 100 \text{cm}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \underline{\underline{\text{Cs}_2\text{KTiCl}_4}}: \quad g_{\perp \text{ber.}} &\approx 1,87 \quad (g_{\perp \text{exp.}} \approx 1,89_4) \\ g_{\parallel \text{ber.}} &\approx 1,79 \quad (g_{\parallel \text{exp.}} \approx 1,76_1) \\ \delta &\approx 135 \text{cm}^{-1} \end{aligned}$$

Die ausgeprägte Anisotropie ($k_{\perp} \leq k_{\parallel}$) und die damit verbundene Erniedrigung von $k_{\perp}$ ($k_{\parallel} \approx 0,8$; $k_{\perp} \approx 0,3$) könnte mit einem dynamischen Jahn-Teller-Effekt verknüpft sein (Dynamic Quenching, "Ham Effekt") [99].

In der Literatur existieren hierzu einige Arbeiten (Ti^{3+} in Al_2O_3 [98, 100]), doch wurde bisher noch keine vollständige Lösung angeboten.

Mit den ermittelten Werten $\delta \approx 130 \text{cm}^{-1}$, $\lambda_{\parallel} \approx 125 \text{cm}^{-1}$ und $\lambda_{\perp} \approx 50 \text{cm}^{-1}$ lassen sich die Energielagen der drei Kramers-Dubletts W_A , W_C und W_B berechnen, wenn die anisotropen Beziehungen von Bleany [91] zugrunde gelegt werden (vergl. auch Seite 107).

$$\underline{\underline{W_A}} = (\delta^2 + \delta\lambda_{\parallel} + 1/4\lambda_{\parallel}^2 + 2\lambda_{\perp}^2)^{1/2} \approx 205 \text{cm}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \underline{\underline{W_C}} &= \delta/2 - 3/4\lambda_{\parallel} + 1/2(\delta^2 + \delta\lambda_{\parallel} + 1/4\lambda_{\parallel}^2 + 2\lambda_{\perp}^2)^{1/2} \\ &= 80 \text{cm}^{-1} \\ \underline{\underline{W_B}} &= 0 \end{aligned}$$

$\begin{array}{c} \uparrow \\ kT \approx 60 \text{cm}^{-1} \\ \text{für } 77 \text{ K} \\ \downarrow \end{array}$

Abb.56: Anisotrope Energien der Ti-III-Chloride

Die Gesamtaufspaltung des ${}^2T_{2g}$ sollte demnach in der Größenordnung von 200cm^{-1} liegen, während die axiale Komponente δ und die Aufspaltung des ${}^2T_{2g}$, bedingt durch Spin-Bahn-Kopplung (im oktaedrischen Falle $3/2\lambda$) in etwa von gleicher Größenordnung sind.

Das dem Grundzustand W_B dicht benachbarte Niveau W_C ($\approx 80 \text{cm}^{-1}$) macht verständlich, daß selbst bei 77 K nur sehr breite

Signale zu beobachten waren.

Es muß jedoch kritisch bemerkt werden, daß die gemessenen ESR-Spektren nicht immer eindeutig interpretierbar sind. Ein geringfügiger Einbau von Sauerstoff in das Elpasolith-Gitter könnte neben TiO^{2+} auch $\text{Ti}^{\text{III}}\text{O}^+$ -Zentren zur Folge haben, so daß sich die leichter zugänglichen Signale der stark axialen $\text{Ti}^{\text{III}}\text{O}^+$ -Polyeder dem TiCl_6^{3-} -Spektrum überlagern können.

2.2.2. Magnetische Messungen und Figgis-Verfahren

Die experimentelle Ermittlung der magnetischen Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur erfolgte mit einem Vibrations-Magnetometer nach Foner. Das Arbeitsprinzip des Gerätes, Fehlerbetrachtung und Meßungenauigkeiten sowie Einzelheiten zur Auswertung der Momente befinden sich im Kapitel VII, 4. Die Temperaturabhängigkeit der paramagnetischen Suszeptibilität läßt sich im Idealfall durch das Curie-Gesetz

$$1/\chi_{\text{para, Mol}} = T/C \quad (19)$$

beschreiben, wobei C die Curie-Konstante bedeutet. Für diesen Fall sind die μ_{eff} -Werte temperaturunabhängig, so daß

$$1/\chi_{\text{para}} = \frac{3k}{N_L \beta^2} \cdot \frac{1}{\mu_{\text{eff, s.o.}}} \cdot T \quad (20)$$

mit

$$\frac{3k}{N_L \beta^2} = 2,828^2$$

gilt.

Abweichungen vom Curie-Gesetz, durch kooperative magnetische Phänomene bedingt, können durch das Curie-Weissche Gesetz erfaßt werden, wenn als Korrektur die Weissche Konstante Θ berücksichtigt wird:

$$1/\chi_{\text{para}} = (T - \Theta) \cdot 1/C \quad (21)$$

Bei den untersuchten Ti-III-Chloro-Elpasolithen kann auf Grund der großen Ti^{3+} - Ti^{3+} -Abstände von ca. $7 \text{ \AA}$ angenommen werden, daß merkliche kooperative magnetische Effekte nicht präsent sind ($\Theta \approx 0$). Dafür spricht auch der hohe μ_{eff} -Wert von etwa 1,76 B.M. aller Verbindungen bei RT

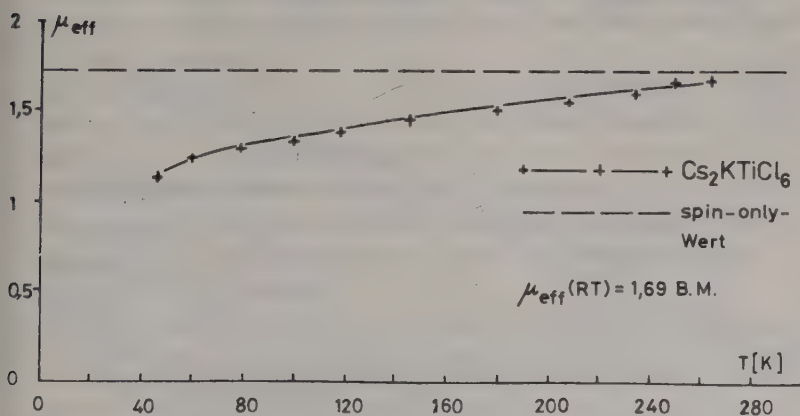
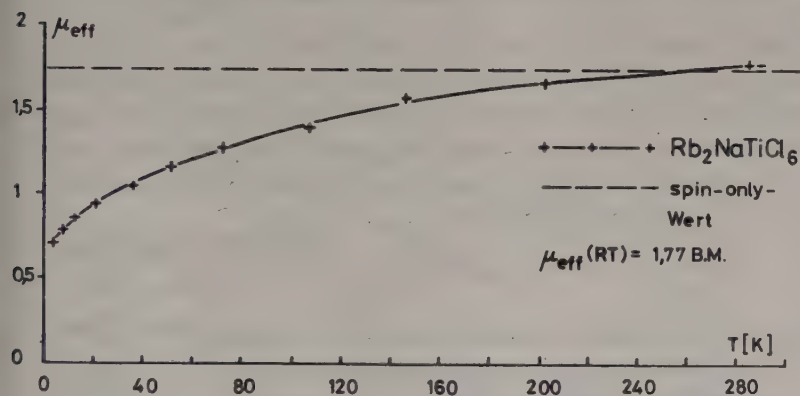
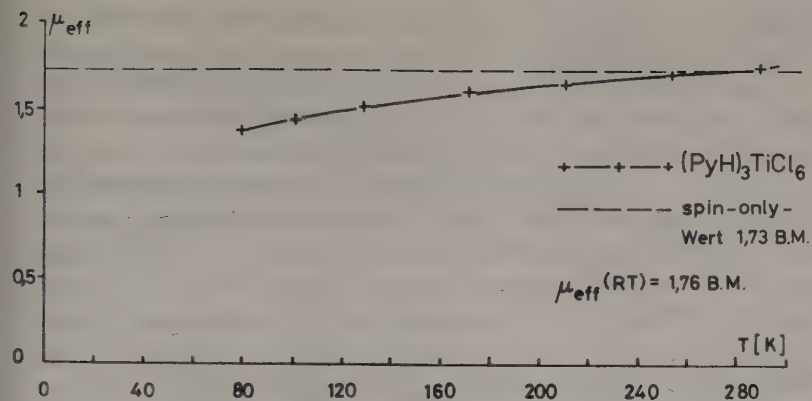


Abb. 57: μ_{eff} in Abhängigkeit von der Temperatur für TiCl_6 -Kompl.

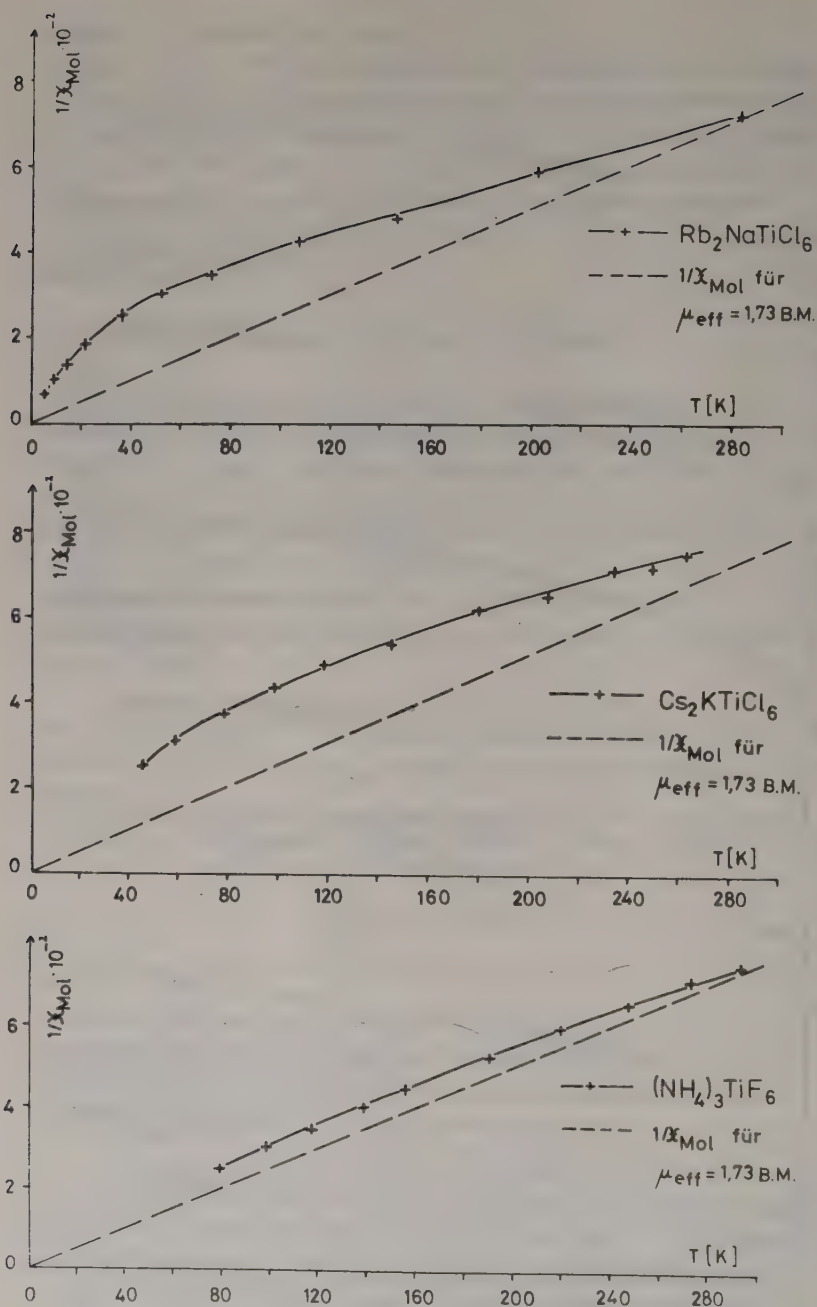


Abb. 58: $1/X_{\text{Mol}}$ in Abhängigkeit von T für Ti-III-Verbindungen

(Abb. 57). Die Abweichungen der $1/\chi_{\text{Mol}}$ -Temperatur-Kurven vom Idealverlauf (Abb. 58 mit $\mu_{\text{eff, spin only}} = 1,73 \text{ B.M.}$) müssen daher auf unterschiedliche Populationen der 2T_2 -Spaltterme in Abhängigkeit von T zurückgeführt werden, da die geringe axiale Komponente δ in den Chloro-Elpasolithen ($\approx 130 \text{ cm}^{-1}$) dem Grund-Dublett W_B dicht benachbarte Niveaus (W_C und W_A) zur Folge hat (siehe Seite 117).

Die zum Vergleich dargestellte $1/\chi(T)$ -Kurve (Abb. 58) des $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_6$ [37] zeigt einen Verlauf, der dem der spin-only-Kurve recht nahe kommt. Dieses Verhalten läßt sich auf die wesentlich größere axiale Komponente δ ($\sim 910 \text{ cm}^{-1}$) und die damit verbundene größere Separation der Kramers-Dubletts W_C und W_A vom Grund-Dublett W_B zurückführen ($W_C = 850 \text{ cm}^{-1}$, $W_A \approx 1010 \text{ cm}^{-1}$).

Ein expliziter mathematischer Ausdruck läßt sich für die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität χ_{para} angeben, wenn die van Vleck'sche Gleichung (22) [101] zugrunde gelegt wird. Geht man davon aus, daß keine magnetischen Wechselwirkungen zwischen den $\ddot{U}$ -Me-Ionen erfolgen, so gilt:

$$\chi_{\text{para}}(T) = N_L \frac{\sum_i \left(\frac{W_i^{(1)2}}{k_B T} - 2W_i^{(2)} \right) \cdot e^{-W_i^0/k_B T}}{\sum_i e^{-W_i^0/k_B T}} \quad (22)$$

W_i^0 sind die Energien der drei Kramers-Dubletts W_A, W_B, W_C (Abb. 50), wenn das äußere Magnetfeld Null ist.

$W_i^{(1)}$ und $W_i^{(2)}$ werden als Zeeman-Koeffizienten erster bzw. zweiter Ordnung bezeichnet, wenn ein Magnetfeld $\vec{H}$ auf die Grund-Kramers-Dubletts wirkt und die Zeeman-Energien E_1 bis E_6 erzeugt.

Die Berechnung von W_i^0 wurde bereits ausführlich dargestellt (siehe Kapitel 2.2.1.), während die Koeffizienten $W_i^{(1)}$ und $W_i^{(2)}$ aus den Zeeman-Energien E_i ($i = 1$ bis 6) zugänglich sind (Störungstheorie 2. Ordnung).

Für einen 2T_2 -Grundzustand läßt sich die paramagnetische Suszeptibilität $\tilde{\chi}_p$ berechnen, wenn folgende Parameter berücksichtigt werden:

$v = \frac{\delta}{\lambda_{\text{red}}}$, wobei δ die axiale Komponente des 2T_2 -Termes und λ_{red} die Spin-Bahn-Kopplungskonstante des Komplexions bedeutet.

k, als Orbitalreduktions-Faktor (vergleiche S.111),

eine Erniedrigung des Bahndrehimpulses $\hat{l}$ der t_{2g} -Orbitale in einem Komplex beschreibt.

Der Zusammenhang zwischen μ_{eff} und χ_{para} ist durch

$$\mu_{\text{eff}}^2 = \frac{3k_B T}{N_L} \cdot \chi_{\text{para}}$$

gegeben, so daß die effektiven magnetischen Momente als Funktion von v , $k_B T/\lambda_0$ und k angegeben werden können:

$$\mu_{\text{eff}} = \left| f \left(\frac{k_B T}{\lambda_0} \right) \right|_{v,k} \quad (23)$$

Figgis et al. [102] haben mit diesem Ansatz theoretische μ_{eff} -Werte für verschiedene v - und k -Parameter in Abhängigkeit von $k_B T/\lambda_0$ berechnet. Der Plot von $\mu_{\text{eff,ber.}}$ gegen $k_B T/\lambda_0$ mit v und k als variable Parameter liefert Kurven, die den Kotani-Diagrammen sehr ähnlich sind.

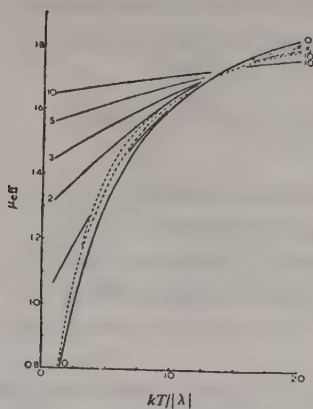


Abb.59: Theoretische Figgis-Kurven für d^1 -Systeme mit $k = 0,7$

In Abb. 59 hat Figgis die Parameter $k = 0,7$ und $v = 10,5, 3,2,1,0$ zur Berechnung von μ_{eff} angenommen. Die Beziehung $v = \delta/\lambda_{\text{red}}$ liefert die axiale Komponente δ des $^2T_{2g}$ -Grundzustandes, wobei $\lambda_{\text{red}} < \lambda_0$ (154cm^{-1}) die reduzierte Spin-Bahn-Kopplungskonstante bedeutet.

Mit zunehmenden v , d.h. wachsendem δ , werden die jeweiligen Kurven immer flacher und nähern sich bei $v = 10$ für alle Temperaturen T dem spin-only-Wert von 1,73 B.M. Große Aufspaltungen δ können somit einen temperaturunabhängigen Paramagnetismus bewirken, da dann die beiden höher liegenden Kramers-Dubletts nicht mehr populiert sind und μ_{eff} näherungsweise dem Curie-Gesetz

$$\mu_{\text{eff}} = \left(\frac{3k_B}{N_L \beta^2} \right)^{1/2} \cdot (\chi_{\text{mol}} \cdot T)^{1/2}$$

gehört (Unterdrückung des Bahndrehimpulses im $^2B_{2g}$ -Grundzustand, vergleiche auch $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ in Abb.57).

Bei stark gekrümmtem Verlauf der Kurven ($v = 0; 1; 1,5$) ist die Größe δ sehr gering und μ_{eff} ist stark temperaturabhängig.

Die von Figgis et al. berechneten $\mu_{\text{eff}}(k_B T / \lambda_0)$ -Kurven sind zur Ermittlung der Parameter δ , λ_{red} und k eines Ti-III-Komplexes geeignet. Zu diesem Zweck werden die experimentellen μ_{eff} -Werte gegen $k_B T / \lambda_{\text{red}}$ abgetragen, wobei für jedes $\lambda_{\text{red}} < \lambda_0$ (154cm^{-1}) eine Kurve erhalten wird. Bei Übereinstimmung von experimenteller und theoretisch berechneter Figgis-Kurve sind die Größen v , λ_{red} und k zugänglich. Die axiale Aufspaltung δ läßt sich dann der Beziehung $v = \delta / \lambda_{\text{red}}$ entnehmen.

Wendet man das Figgis-Verfahren auf die experimentellen μ_{eff} -Werte der Verbindungen Cs_2K - und $\text{Rb}_2\text{NaTiCl}_6$ an, so ergeben sich die in Abb.60 dargestellten Kurven. Die große Abnahme der effektiven Momente zu tieferen Temperaturen läßt eine geringe axiale Komponente δ erwarten. Im einzelnen erhält man folgende Werte:

$\text{Rb}_2\text{NaTiCl}_6$: $v \approx 1$

$$\lambda_{\text{red}} \approx 140\text{cm}^{-1}$$

$$k \approx 0,8$$

$$\delta \approx 140\text{cm}^{-1}$$

$\text{Cs}_2\text{KTiCl}_6$: $v \approx 1$

$$\lambda_{\text{red}} \approx 135\text{cm}^{-1}$$

$$k \approx 0,6$$

$$\delta \approx 135\text{cm}^{-1}$$

Vergleichsweise erhalten Schläfer et al. [37] für das $(\text{PyH})_3\text{TiCl}_6$ $v \approx 1,8$; $\lambda' = 140\text{cm}^{-1}$; $k = 0,8$ sowie $\delta \approx 250\text{cm}^{-1}$, so daß größenordnungsmäßig eine gute Übereinstimmung besteht.

Die experimentelle und theoretische Figgis-Kurve des

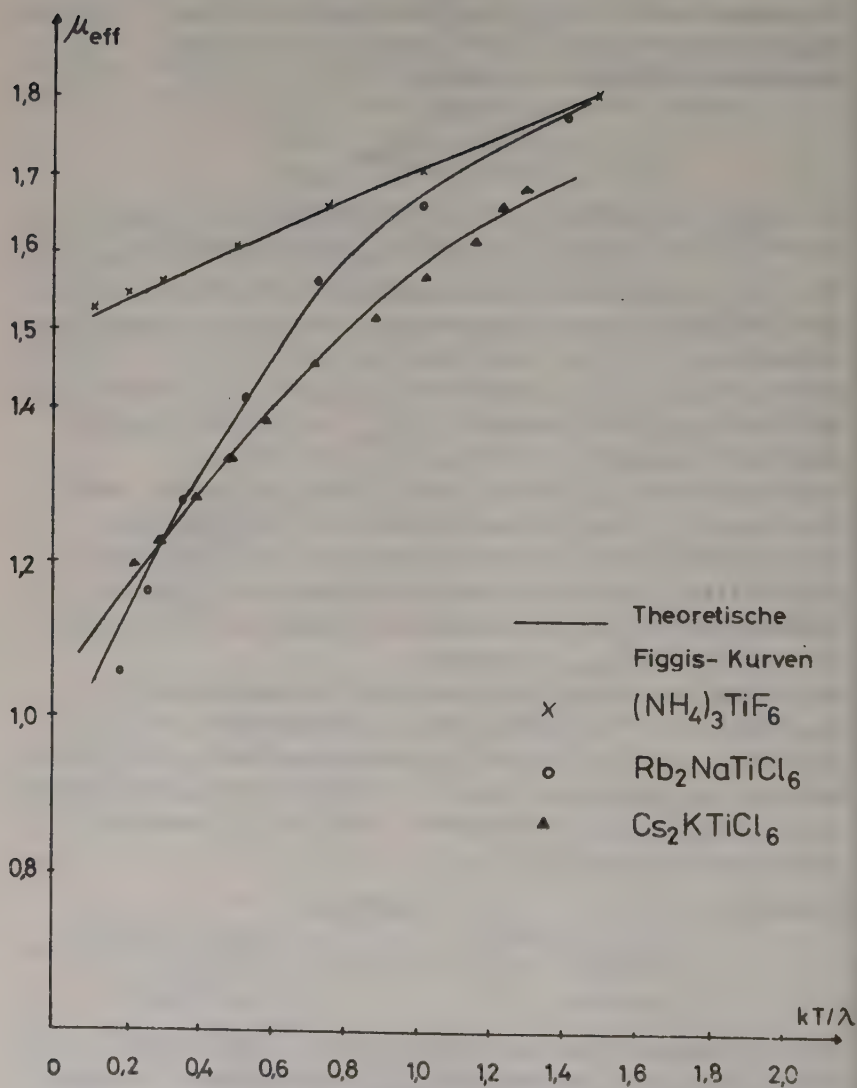


Abb.60: Anpassung der theoretischen Figgis-Kurven an die experimentellen μ_{eff} -Werte von $\text{Cs}_2\text{KTiCl}_6$, $\text{Rb}_2\text{NaTiCl}_6$ und $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_6$

$(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ [37] ist ebenfalls in Abb.60 dargestellt, um den Verlauf von μ_{eff} gegen $|k_{\text{P}}^{\text{T}}/\lambda|_{\text{v,k}}$ für eine Verbindung zu zeigen, die mit $\delta \approx 910\text{cm}^{-1}$ einen erheblich größeren δ -Wert besitzt.

Die aus dem Figgis-Verfahren erhaltenen δ -Werte sind so definiert, daß für positive Aufspaltungen δ das Bahnsingulett des $^2\text{T}_2$ -Grundtermes unten liegt, d.h. die Forderung des Jahn-Teller-Theorems erfüllt ist.

Diskussion:

Die in Tabelle 32 zusammengestellten Daten der Ti-III-Verbindungen sagen aus, daß bei den Chloro-Komplexen eine Vergrößerung von δ beobachtet wird, wenn man $(\text{PyH})_2\text{TiCl}_6$ [37] mit den kubischen Elpasolithen vergleicht. In Übereinstimmung damit wird für den ersteren Komplex ein größeres $4\delta_1$ beobachtet (Tabelle 32). Eine weitere Vergrößerung von δ und $4\delta_1$ ist bei den kubischen Fluoro-Elpasolithen festzustellen. Das $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ [37] liefert mit $\delta = 910\text{cm}^{-1}$ und $4\delta_1 = 4200\text{cm}^{-1}$ besonders große Werte, die auf starke Verzerrungen der TiF_6 -Polyeder schließen lassen.

Die k - und λ_{red} -Werte ($+k\lambda_0$) dagegen sind nicht sehr konsistent.

Interessant ist der Vergleich der erhaltenen Parameter mit den in Kapitel 2.2.1. erhaltenen ESR-Daten. Die Aufspaltung δ ließ sich dort zu 100cm^{-1} ($\text{Rb}_2\text{NaTiCl}_6$) bzw. 135cm^{-1} ($\text{Cs}_2\text{KTiCl}_6$) abschätzen, während für die k - und λ_{red} -Werte eine starke Anisotropie angenommen werden mußte:

$$k_{\parallel} \approx 0,8; \quad \lambda_{\parallel} \approx 125\text{cm}^{-1}$$

$$k_{\perp} = 0,3; \quad \lambda_{\perp} \approx 50\text{cm}^{-1}$$

Die Größenordnung für δ von etwa $100 - 150\text{cm}^{-1}$ ist somit aus zwei voneinander unabhängigen Methoden bestätigt worden, doch sind noch weitere ESR- und magnetische Messungen an geeigneten Ti-III-Verbindungen notwendig, um gesicherte Aussagen vornehmen zu können.

An dieser Stelle soll noch darauf hingewiesen werden, daß das etwas niedrigere $\mu_{\text{eff}}^{(\text{RT})} \approx 1,69$ B.M. des $\text{Cs}_2\text{KTiCl}_6$ (Abb. 57) vermutlich auf $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}^{2+}$ -Ionen im Elpasolith-Gitter zurückzuführen ist (Ti^{IV} -O-Bande im IR-Spektrum bei $\approx 930\text{cm}^{-1}$, Abb.74)

Tabelle 32: $3\delta_2^-$, $4\delta_1^-$, λ_{red} und μ_{eff} -Werte einiger Ti-III-Verbindungen

Verbindung	$3\delta_2 \equiv \delta / \text{cm}^{-1}$	$4\delta_1 / \text{cm}^{-1}$	k	$\lambda_{\text{red}} / \text{cm}^{-1}$	μ_{eff} (RT) B.M.	Struktur
$\text{Rb}_2\text{NaTiCl}_6$	140	1400	0,8	140	1,77	kubische
$\text{Cs}_2\text{KTiCl}_6$			0,6	135	1,69	Elpasolithe
$(\text{PyH})_3\text{TiCl}_6$	250	1940	0,8	140	1,76	niedersym. [37] Variante
K_2LiTiF_6	360	3100	0,8	90	1,87	kubische [39]
K_2NaTiF_6	440	2800	0,8	111	1,81	Elpasolithe [39]
TiF_3	540	3300	0,8	135	1,77	verzerrter VF_3 -Typ [39]
$(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_6$	910	4200	0,9	152	1,78	verzerrter Kryolith [37]

V-III-Verbindungen

1. ESR-Spektroskopie

Theoretische Grundlagen

Die Berechnung der Energie-Niveaus innerhalb des 3T_1 -Grundzustandes des V^{3+} -Ions wurde zuerst von Chakravarty [103] durchgeführt. Er berücksichtigte jedoch keine höher angeregten Terme, da diese nicht unterhalb von 10000cm^{-1} beobachtet werden.

Dem "isolierten" Triplett wird im LF ein Bahndrehimpuls $\tilde{l} = 1$ zugeordnet, so daß die Wellenfunktionen $|\pm \tilde{l}\rangle ({}^3E)$ und $|\tilde{0}\rangle ({}^3A_2)$ erhalten werden. Die Berechnung der Energiezustände unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung erfolgte mit dem Energie-Operator

$$\hat{\mathcal{H}} = V'_{\text{trig}}(\tilde{l}_z^2) + \alpha \tilde{l}_z S_z + \alpha' \lambda' (\tilde{l}_x S_x + \tilde{l}_y S_y), \quad (24)$$

der auf die angenäherten Wellenfunktionen $|\pm \tilde{l}\rangle$ und $|\tilde{0}\rangle$ wirkt.

Die Parameter α und α' beschreiben die Beimischung des ${}^3T_{1g}(eg^2)$ - zum ${}^3T_{1g}(t_{2g}^2)$ -Grundzustand (anisotrop, parallel sowie senkrecht zur C_3 -Achse), während λ und λ' als reduzierte Spin-Bahn-Kopplungskonstanten ($\lambda_0 \approx 104\text{cm}^{-1}$) parallel und senkrecht zur dreizähligen Achse aufgefaßt werden können.

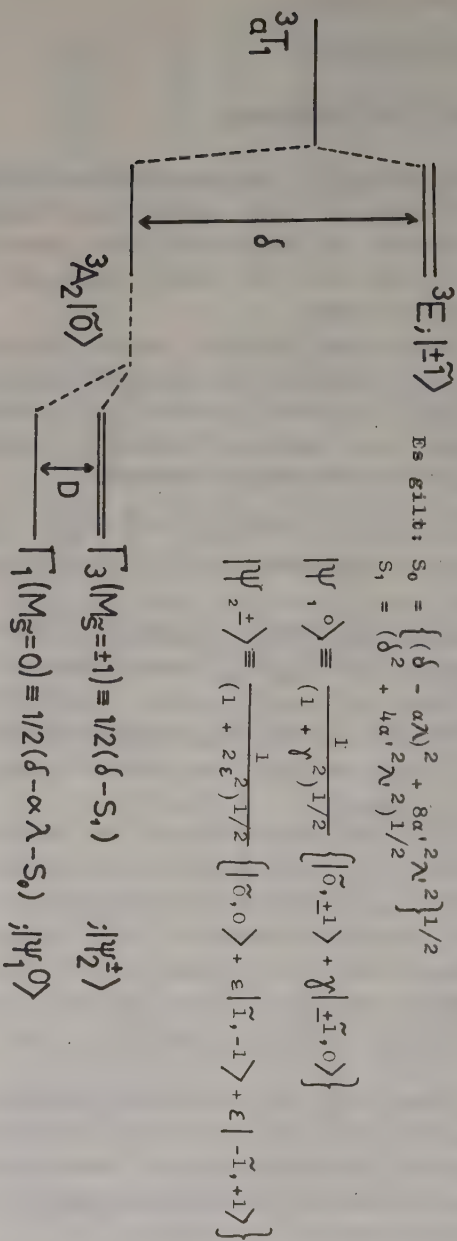
V'_{trig} erzeugt einen 3E -Term, der um δ über dem 3A_2 -Grundzustand liegt. Wichtig für die ESR-Spektroskopie sind nun die unter der Einwirkung der Spin-Bahn-Kopplung entstehenden Niveaus des Bahn-Singulett, die in Abb.61 mit den Energien und den zugehörigen Wellenfunktionen angegeben sind.

Die Separation der Γ_1 - und Γ_3 -Niveaus ist durch die Größe

$$D = 1/2 \left\{ ([\delta - \alpha\lambda]^2 + 8\alpha'^2\lambda'^2)^{1/2} - (\delta^2 + 4\alpha'^2\lambda'^2)^{1/2} + \alpha\lambda \right\} \quad (25)$$

gegeben und wird als Nullfeldaufspaltung bezeichnet. Die Größe D ist von λ, λ' sowie dem trigonalen Aufspaltungsparameter δ abhängig, da eine Beimischung aus dem benachbarten 3E -Term über Spin-Bahn-Kopplung erfolgt (siehe Wellenfunktionen in Abb.61)

Die Wirkung des Magnetfeldes $\vec{H}$ auf obige Energie-Niveaus wird durch den Zeeman-Operator $\hat{\mathcal{H}}_Z$ beschrieben. Zur Verein-



$$\text{Es gilt: } S_0 = \left\{ (\delta - \alpha \lambda)^2 + 8 \alpha'^2 \lambda'^2 \right\}^{1/2}$$

$$S_1 = \left\{ \delta^2 + 4 \alpha'^2 \lambda'^2 \right\}^{1/2}$$

$$|\psi_1, 0\rangle \equiv \frac{1}{(1 + \gamma^2)^{1/2}} \left\{ |\tilde{0}, \pm 1\rangle + \gamma |\tilde{\pm 1}, 0\rangle \right\}$$

$$|\psi_2, \pm\rangle \equiv \frac{1}{(1 + 2\epsilon^2)^{1/2}} \left\{ |\tilde{0}, 0\rangle + \epsilon |\tilde{1}, -1\rangle + \epsilon |\tilde{-1}, +1\rangle \right\}$$

O_h $D_{3d} (V'_{\text{trig}})$ $V'_{\text{trig}} + LS$

Abb. 61: Energie-Niveaus und Wellenfunktionen des 3A_2 -Termes bei Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung

fachung der Rechnung wird wiederum der Spin-Hamilton-Operator $\hat{\mathcal{H}}_s$ eingeführt und $\tilde{S} = 1$ ein "fiktiver" Spin definiert, der die Zeeman-Niveaus $|M_{\tilde{S}}\rangle = |\pm 1\rangle$ und $|0\rangle$ zur Folge hat. Es gilt:

$$\hat{\mathcal{H}}_s = g_{\parallel} \beta H_z S_z + g_{\perp} \beta (H_x S_x + H_y S_y) + D(\tilde{S}_z^2 - 2/3). \quad (26)$$

Die Lösung der entsprechenden Energie-Matrix liefert einen komplizierten Ausdruck für die Zeeman-Energien ($M_{\tilde{S}} = \pm 1, 0$), der von der Orientierung der z-Achse des Kristalls zum externen Magnetfeld $\vec{H}$ (Winkel Θ), der Nullfeldaufspaltung D sowie von $\vec{H}$ selbst abhängig ist.

Bevor die Resonanzbedingungen für mögliche ESR-Übergänge angegeben werden, sollte bemerkt werden, daß die zur Verfügung stehende Mikrowellenenergie maximal $1,2\text{cm}^{-1}$ beträgt (Q-Band). Auf Grund von Suszeptibilitätsmessungen an Einkristallen verschiedener V-III-Verbindungen [103] weiß man, daß das V^{3+} -Ion eine sehr große Nullfeldaufspaltung besitzt, die zwischen 4 und 8cm^{-1} liegen kann, so daß die Relation $D > h\nu_0$ anzunehmen ist. Das Diagramm der Abb. 62 beschreibt den Verlauf der Zeeman-Energien, wenn das Magnetfeld H sowie die C_2 -Achse einen Winkel $\Theta = 0^\circ$ bilden.

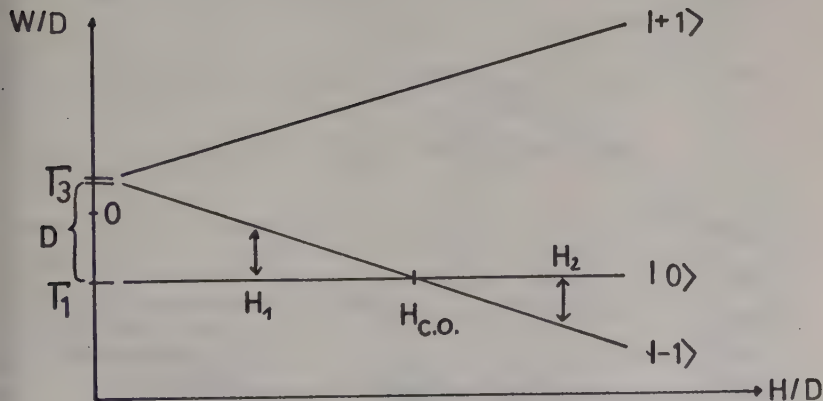


Abb. 62: Zeeman-Energien für $\Theta = 0^\circ$

Auf Grund der Auswahlregel $\Delta M = \pm 1$ können für diesen Winkel (0°) nur die beiden Übergänge $|0\rangle \longleftrightarrow |-1\rangle$ und $|-1\rangle \longleftrightarrow |0\rangle$ beobachtet werden, so daß folgende Resonanzbedingungen gelten:

$$H_1 = \frac{D - h\nu_0}{g_{\parallel} \beta_e} \quad (27)$$

$$H_2 = \frac{D + h\nu_0}{g_{\parallel} \beta_e} \quad (28)$$

Bei genügend hohen Magnetfeldern (~ 100 kG) läßt sich noch für $D \approx 8 \text{ cm}^{-1}$ der $g_{\parallel}$ -Wert ermitteln, während die Bestimmung von $g_{\perp}$ höhere Magnetfelder erfordert.

Die Nullfeldaufspaltung D kann aus der Resonanzbedingung (27, 28) bestimmt werden, wobei zur Verbesserung der Genauigkeit mit einer zweiten Mikrowellenenergie nachgemessen werden sollte. Da die üblichen Magnete nur eine maximale Feldstärke von etwa 25 kG erreichen, ist es mit den eingestrahlteten Frequenzen von 9 bzw. 35 GHz nur dann möglich, die obigen Übergänge zu beobachten, wenn die Nullfeldaufspaltung in einem Bereich zwischen 1,2 und maximal $3,4 \text{ cm}^{-1}$ liegt (für $g_{\parallel} \approx 2,0$).

Die Abhängigkeit der Nullfeldaufspaltung von $\lambda(\gamma)$ und δ kann der Arbeit von Mc Farlane [104] entnommen werden, indem er berechnete D -Werte gegen γ/δ abträgt (Abb. 63).

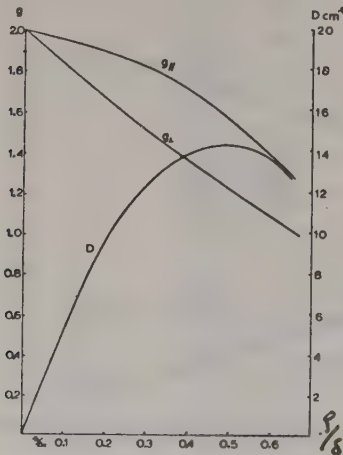


Abb. 63: Variation von $g_{\parallel}$, $g_{\perp}$ und D des 3A_2 bei zunehmender trigonaler Komponente

Als Ergebnis kann festgehalten werden, daß eine ständige Verringerung der trigonalen Komponente δ sowie eine Vergrößerung von f , die D-Werte sehr schnell anwachsen läßt, bis bei etwa $f/\Delta \approx 0,5 - 0,6$ ein maximaler Wert von etwa 14cm^{-1} erreicht wird. Dieses Ergebnis wird durch meine quantitative Rechnung mit den d^2 -Energie-Matrizen von Perumareddi [55] für v^{3+} in trigonaler Chloro-Umgebung bestätigt.

Zur orientierenden Berechnung von Nullfeldaufspaltungen für das ESR-Experiment ist deshalb die Kenntnis von δ und λ nützlich, die aus magnetischen Suszeptibilitätsmessungen in Abhängigkeit von der Temperatur zugänglich sind (Kapitel 2.3.2).

Mathematische Beziehungen für die axialen g-Werte erhält man durch Berechnung der Matrix-Elemente des Zeeman-Operators

$$\hat{\mathcal{H}}_Z = \beta(\tilde{I}_Z \alpha + 2S_Z)H_Z + \beta(\alpha' \tilde{I}_X + 2S_X)H_X + \beta(\alpha' \tilde{I}_Y + 2S_Y)H_Y \quad (29)$$

mit den gestörten Wellenfunktionen $|\psi_1^0\rangle$ und $|\psi_2^\pm\rangle$ des 3A_2 -Grundzustandes [105]:

$$\varepsilon_{||} = \frac{1}{(1 + \gamma^2)} \cdot (2 + \alpha\gamma^2) \quad (30)$$

$$\varepsilon_{\perp} = \frac{1}{\sqrt{(1 + 2\varepsilon^2)(1 + \gamma^2)}} \left\{ 2 + 2\gamma\varepsilon + \alpha'(\gamma + \varepsilon) \right\} \quad (31)$$

$$\text{mit } \gamma = \left[\delta - (\delta^2 + 4\alpha'^2\lambda'^2)^{1/2} \right] / 2\alpha'\lambda'$$

$$\text{und } \varepsilon = \delta - \alpha\lambda \left\{ (\delta - \alpha\lambda)^2 + 8\alpha'^2\lambda'^2 \right\}^{1/2} / 4\alpha'\lambda'$$

Ist $\delta \gg \lambda$, so wird $\gamma = \varepsilon = -\alpha'\lambda'/\delta$, so daß näherungsweise gilt:

$$\varepsilon_{||} \approx 2 - (2 - \alpha) \frac{\alpha'^2\lambda'^2}{\delta^2} \quad (32)$$

$$\varepsilon_{\perp} \approx 2 - \frac{2\alpha'^2\lambda'}{\delta} - \frac{2'^2\lambda'^2}{\delta^2} \quad (33)$$

Die Abhängigkeit der $\varepsilon_{||}$ - und $\varepsilon_{\perp}$ -Werte von f und δ läßt sich ebenfalls der Abb. 63 entnehmen.

ESR-Messungen an V-III-Verbindungen

Fluoro-Komplexe

Für die Verbindungen $(\text{NH}_4)_3\text{VF}_6$ wurde von Murray and Machin [36] aus magnetischen Messungen (Figgis-Verfahren) ein δ -Wert von 160cm^{-1} sowie ein λ_{red} von 80cm^{-1} ermittelt. Daraus läßt sich eine Nullfeldaufspaltung von $D \approx 14,5\text{cm}^{-1}$ abschätzen (siehe Kapitel 2.3.2.), die ESR-Signale nur bei sehr hohen Feldstärken ($H > 100 \text{ kG}$) erwarten läßt.

Die aus dem Figgis-Verfahren ermittelten Parameter $A = a$, λ_{red} und δ (siehe Seite 141) für den kubischen Elpasolith Cs_2RbVF_6 liefern ebenfalls einen sehr hohen Wert von D ($\sim 16\text{cm}^{-1}$).

Geeignete Verbindungen sind vermutlich die AVF_6 -Komplexe, deren $^3\text{T}_1$ -Grundzustand, bedingt durch eine große tetragonale Komponente (Weitung), eine massive Aufspaltung erfährt ($\sim 1000\text{cm}^{-1}$ nach Rechnung mit Energie-Matrizen von Perumareddi). Durch entsprechende magnetische Verdünnungen können die V^{3+} - V^{3+} -Wechselwirkungen weitgehendst eliminiert werden, so daß ESR-Experimente möglich sein sollten.

Chloro-Komplexe

Obwohl für die kubischen Chloro-Elpasolithe A_2BVCl_6 auf Grund der Nullfeldaufspaltung von $D \approx 16\text{cm}^{-1}$ (siehe Kapitel 2.3.2.) keine ESR-Signale des V^{3+} -Ions zu erwarten sind, konnten überraschenderweise schmale, anisotrope Signale schon bei RT gemessen werden, die eine Halbwertsbreite von etwa 400 - 600 G aufweisen. In der Abb. 64 sind einige der Spektren (130 K) zusammengestellt, während die g-Werte der Tabelle 33 zu entnehmen sind.

IR-Untersuchungen zeigen, daß vermutlich etwas VO^{2+} ($\text{V}^{\text{IV}}\text{-O-Bande}$ bei 960cm^{-1}) in das Gitter eingebaut worden ist (Reaktion mit Glaswand der Ampulle, 500°C), so daß z.B. tetragonal stark verzerrte $\text{V}^{\text{IV}}\text{OCl}_5$ -Oktaeder die beobachteten Spektren verursachen können (VO^{2+} mit d^1 -Elektronenkonfiguration). Eine Auswertung der g-Werte wurde mit den Beziehungen für d^1 -Systeme vorgenommen, wobei die Bedingung

$\Delta, \delta \gg \lambda_0$ anzunehmen ist. Für diesen Fall ergeben sich die g-Werte [97] zu:

$$g_{\parallel} = 2,0023 - \frac{8\lambda_0}{\Delta E} \cdot k_{\parallel}^2 \quad (34)$$

$$g_{\perp} = 2,0023 - \frac{2\lambda_0}{\delta} \cdot k_{\perp}^2 \quad (35)$$

ΔE ist der Übergang ${}^2B_{2g}({}^2T_{2g}) \rightarrow {}^2B_{1g}({}^2E_g)$ des VO^{2+} -Ions, δ die axiale Aufspaltung des ${}^2T_{2g}$ -Termes und λ_0 die Spin-Bahn-Kopplungskonstante des gasförmigen V^{4+} -Ions (248cm^{-1}).

Tabelle 33: g-Werte der A_2BVC1_6 -Verbindungen

Verbindung	$g_{\perp} (g_{\perp})$	$g_{\parallel} (g_{\parallel})$	Bemerkungen
Cs_2KVCl_6	1,95 ₈	1,90 ₃	130 K-Messung Signalbreite 400 - 600 G
C_2NaVCl_6	1,95 ₉	1,90 ₄	
Rb_2NaVCl_6	1,95 ₇	1,93 ₁ $A \approx 171$ $\pm 3 \text{ G}$	130 K-Messung; sehr gut aufgelöste Hyperfeinstruktur von 8 äquidistanten Linien

Die Auswertung der experimentellen $g_{\perp}$ -Werte ($\sim 1,96$) liefert mit vernünftigen δ -Werten von etwa $8000 - 9000\text{cm}^{-1}$ einen $k_{\perp}$ -Wert von 0,7 - 0,75, während aus dem $g_{\parallel}$ -Wert von $\sim 1,93$ mit $\Delta E \approx 15000 - 16000\text{cm}^{-1}$ (bei etwa 16200 im LF-Spektrum des $VOCl_3$ beobachtet [106]) ein $k_{\parallel}$ von 0,75 - 0,8 errechnet wird.

Die acht äquidistanten Linien im $g_{\parallel}$ -Signal sind die Vanadin-Hyperfeinstruktur (V^{51} mit $I = 7/2$), aus der sich die Hyperfeinkonstante $A_{\parallel}$ zu $A_{\parallel} = 171 \pm 3 \text{ G}$ berechnen läßt.

VO^{2+} in Fluoro-Verbindungen

Die LF-Spektren der A_2BVF_6 -Komplexe (siehe Abb. 17) zeigten bei etwa $9000 - 10000\text{cm}^{-1}$ eine intensitätsschwächere breite Bande, die nicht dem ${}^3a_{1g} \rightarrow {}^1a_{eg}, {}^1a_{1g}$ zugeordnet werden konnte. Die ESR-Spektren dieser Verbindungen liefern schon bei RT stark strukturierte, intensive Signale, die nicht zum V^{3+} -Ion gehören können (große Nullfeldaufspaltung D). Vergleiche mit dem ESR-Spektrum des $K_2NaTi_{0,9}V_{0,1}OF_6$ ergeben, daß die Signale von Cs_2LiVF_6 und Cs_2NaVF_6 (Abb. 65) sehr wahrscheinlich durch d^1 -konfigurierte

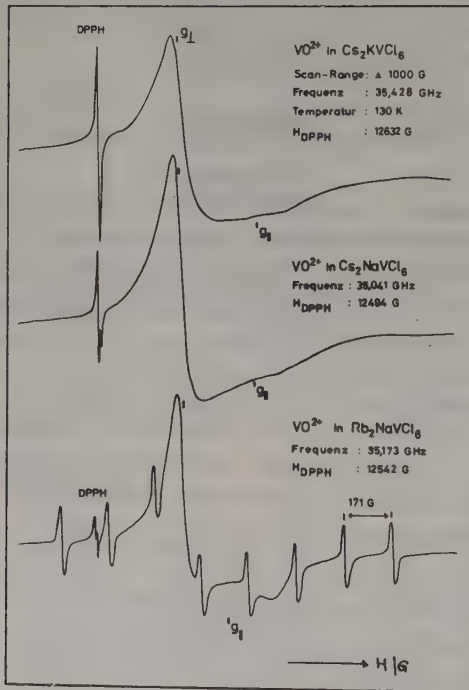


Abb.64: ESR-Spektren des VO^{2+} -Ions in V-III-Chloriden

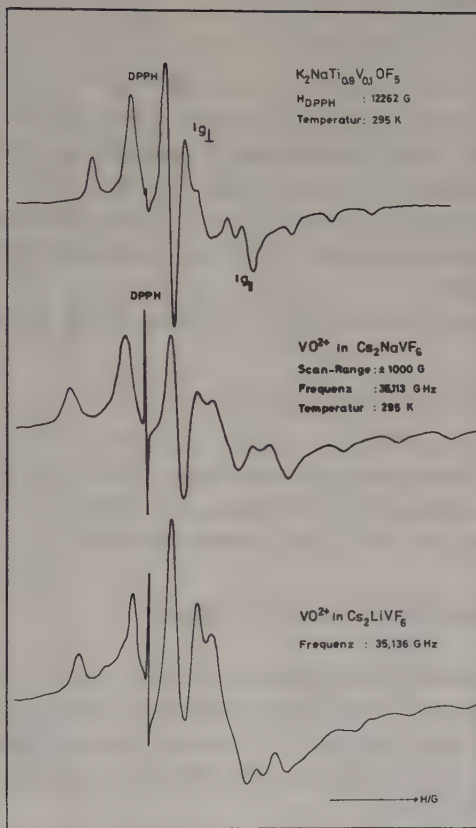


Abb.65: ESR-Spektren des VO^{2+} -Ions in V-III-Fluoriden

VO^{2+} -Ionen erzeugt werden. Dieser Befund wird auch durch die IR-Spektren bestätigt (Abb. 75, VO^{2+} -Bande bei ca. 940cm^{-1}).

Die Auswertung des ESR-Spektrums von $\text{K}_2\text{NaTi}_{0,9}\text{V}_{0,1}\text{OF}_5$ liefert folgende Werte (C. Friebe):

$$g_{\parallel} = 1,938; g_{\perp} = 1,968$$

$$A_{\parallel} = 176 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}; A_{\perp} = 64 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

Mit den Beziehungen (34) und (35) lassen sich die k-Parameter ermitteln, wenn $\delta \approx 9500\text{cm}^{-1}$ und $\Delta E(^2\text{B}_{2g} \rightarrow ^2\text{B}_{1g}) \approx 15800\text{cm}^{-1}$ angenommen werden (LF-Spektrum Abb. 16).

Aus dem experimentellen $g_{\perp}$ -Wert (1,968) ergibt sich ein $k_{\perp}$ von $\approx 0,8$, während der $g_{\parallel}$ -Wert (1,938) einem $k_{\parallel}$ von etwa 0,72 entspricht.

Vergleichsweise werden für das VO^{2+} im GeO_2 [107] folgende Werte gefunden:

$$g_{\parallel} = 1,929; A_{\parallel} = 175,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

$$g_{\perp} = 1,976; A_{\perp} = 68,2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

Die in den LF-Spektren der V-III-Fluoride beobachtete Bande bei $9000 - 10000\text{cm}^{-1}$ läßt sich somit als $^2\text{B}_{2g} \rightarrow ^2\text{E}_g$ -Übergang des VO^{2+} -Ions identifizieren.

2.3.2. Magnetische Messungen und Figgis-Verfahren

Die Messung der magnetischen Suszeptibilität von $\text{Cs}_2\text{KVC1}_6$ erfolgte mit dem Vibrationsmagnetometer nach Foner in einem Temperatur-Bereich von 4,2 bis 293 K. Die Auswertung der gemessenen Momente sowie Fehlerbetrachtungen befinden sich wiederum in Kapitel VII.4.

Die gemessenen $1/\chi_{\text{Mol}}$ -Werte sind in Abb. 66 gegen die Temperatur abgetragen. Die experimentellen μ_{eff} -Werte der $\text{Cs}_2\text{KVC1}_6$ - und Cs_2RbVF_6 -Verbindungen zeigen eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit (Abb. 67), die auf eine Population der dicht benachbarten $^3\text{A}_2$ - und ^3E -Niveaus zurückzuführen ist. Bei RT wird der spin-only-Wert des effektiven magnetischen Moments von 2,83 B.M. mit 2,62 B.M. nahezu erreicht. Auch bei den V-III-Elpasolithen können daher kooperative magnetische Wechselwirkungen ausgeschlossen werden.

Zum Vergleich ist die Temperaturabhängigkeit der

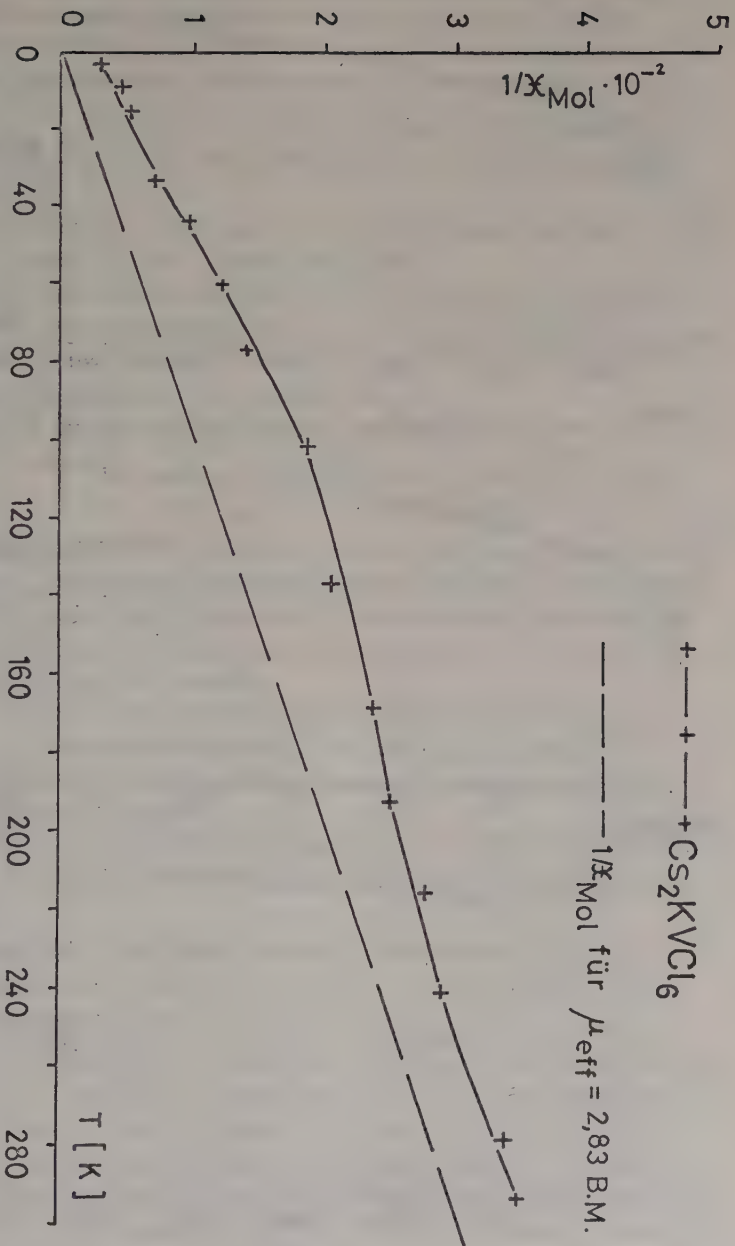


Abb. 66: Experimentelle $1/X_{\text{Mol}}$ -Werte in Abhängigkeit von der Temperatur für $\text{Cs}_2\text{KVC1}_6$

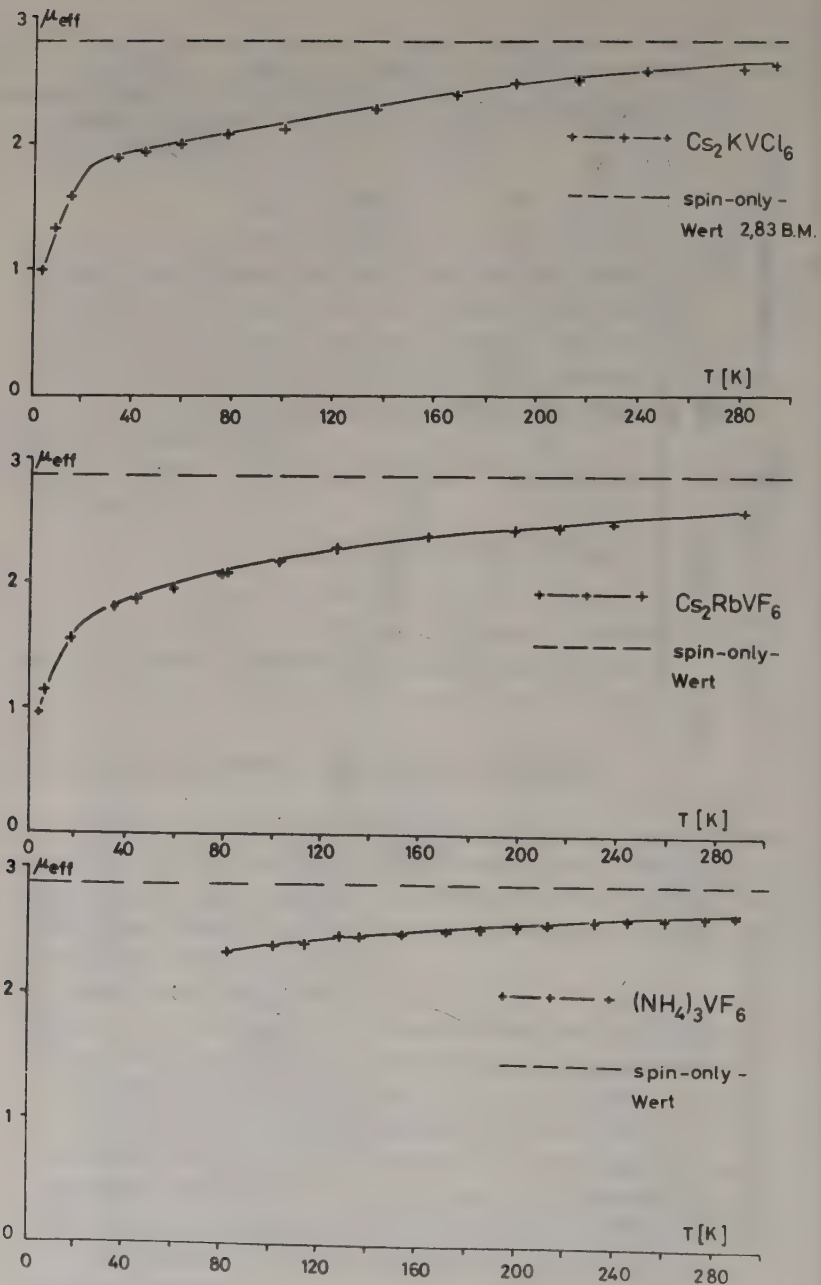


Abb. 67: $\mu_{\text{eff, exp.}}$ in Abhängigkeit von der Temperatur für V-III-Verbindungen

μ_{eff} -Werte des $(\text{NH}_4)_2\text{VF}_6$ [36] ebenfalls in Abb.67 dargestellt, die im Gegensatz zu den beiden Elpasolithen weniger ausgeprägt ist und somit eine größere axiale Komponente δ im ${}^3\text{aT}_1$ -Grundzustand zur Folge haben sollte.

Figgis, Lewis, Machin und Webb [108] haben mit folgenden Voraussetzungen die Spalt-Niveaus des ${}^3\text{aT}_1$ -Grundzustandes berechnet:

- (a) Die LS-Wechselwirkung des ${}^3\text{T}_1({}^3\text{F})$ -Termes mit dem ${}^3\text{A}_2$ und ${}^3\text{T}_2$ ist vernachlässigbar.
- (b) Die Beimischung des ${}^3\text{bT}_1({}^3\text{P})$ -Termes zum Grundzustand über den Racah-Parameter B wird in den drei Bahnwellenfunktionen des ${}^3\text{aT}_1$ -Termes durch einen Mischungskoeffizienten c berücksichtigt.

$$\Psi[{}^3\text{aT}_1({}^3\text{F})]: \quad \langle \pm A \rangle = (1 + c^2)^{-1/2} \left[\sqrt{15/24} \langle 3, \pm 3 \rangle - \sqrt{9/24} \langle 3, \mp 1 \rangle + c \langle 1, \mp 1 \rangle \right] \quad (36)$$

$$\langle 0 \rangle = (1 + c^2)^{-1/2} [\langle 3, 0 \rangle + c \langle 1, 0 \rangle]$$

- (c) Die Beiträge der Liganden zu den drei Wellenfunktionen des ${}^3\text{aT}_1$ -Grundterms werden in der Rechnung durch einen isotropen Reduktionsfaktor k aufgefangen. Die Autoren weisen jedoch darauf hin, daß sowohl k als auch λ_{red} anisotrop sein können.

Bei gleichzeitiger Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung sowie der axialen Komponente δ im Energie-Operator $\hat{\mathcal{H}}$ erhält man die in Abb.68 dargestellten Energie-Niveaus des ${}^3\text{T}_1$ -Grundzustandes.

Wird nur die Spin-Bahn-Kopplung innerhalb des ${}^3\text{aT}_1$ berücksichtigt ($\delta = 0$), so resultiert eine Gesamtaufspaltung von $3A\lambda$.

Figgis et al. [108] haben weiterhin definiert, daß $\delta > 0$ anzunehmen ist, wenn das Bahn-Singulett Grundterm wird.

Die paramagnetische Suszeptibilität $\bar{\chi}_{\text{Mol}}$ läßt sich bei angelegtem Magnetfeld $\vec{H}$ mit der van Vleck'schen Gleichung (22) berechnen, wenn alle Spalt-Niveaus des ${}^3\text{aT}_1$ berücksichtigt werden. Das effektive magnetische Moment erhält man dann in Abhängigkeit von $k_B T / \lambda_0$, A, k und $v = \delta / \lambda_{\text{red}}$, wobei die Größe A den Einfluß des ${}^3\text{bT}_1({}^3\text{P})$ auf den ${}^3\text{aT}_1({}^3\text{F})$ beschreibt. A ist durch $(3/2 - c^2)/(1 + c^2)$ gegeben, während sich der Mischungskoeffizient c aus

$$c = 1,5 + \frac{(15B - 6Dq) - (100Dq^2 + 180DqB + 225B^2)^{1/2}}{8Dq} \quad (37)$$

berechnen läßt.

Die Größen $10Dq = \Delta$ und B können den LF-Spektren entnommen werden, so daß der Parameter A als experimentelle Größe zugänglich ist. Für $c = 0$ liegt ein schwaches kubisches Ligandenfeld vor ($A = 1,5$), für $c = -1/2$ ist ein starkes Ligandenfeld anzunehmen ($A = -1$).

Der Plot von $\mu_{\text{eff,ber.}}$ gegen $k_B T / \lambda_0$ für die variablen Parameter $v = 10, \dots, 0$, $k \leq 1$ sowie A zwischen 1,5 und -1 liefert die Figgis-Kurven für d^2 -Ionen.

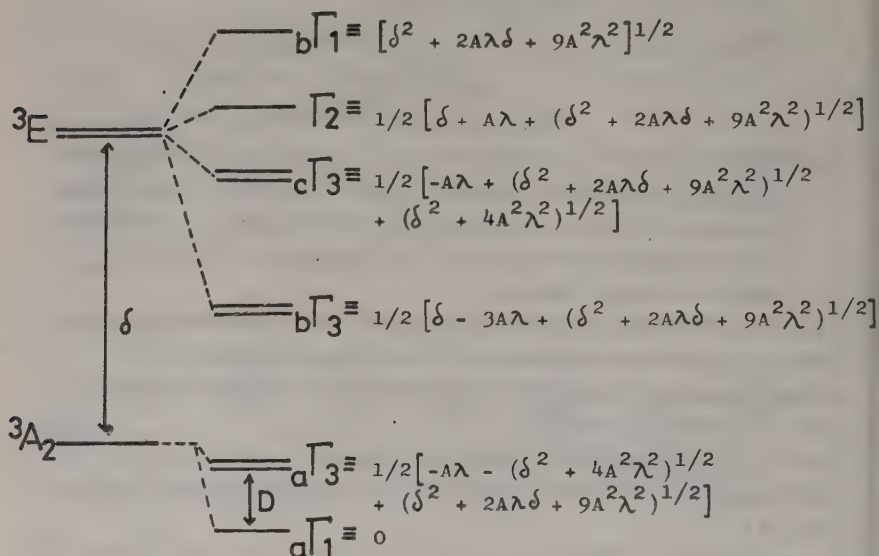


Abb.68 : Energie-Niveaus des $3aT_1$ -Grundzustandes

Die Anwendung des Figgis-Verfahrens ergibt für die Elpasolithe Cs_2KVC1_6 und Cs_2RbVF_6 folgende Werte:

$$\underline{\text{Cs}_2\text{KVC1}_6}: A = 1,3 \text{ (} A_{\text{ber.}} = 1,31 \text{ mit } \Delta \equiv 12000\text{cm}^{-1} \text{ und } B = 530\text{cm}^{-1} \text{)}$$

$$k \approx 0,8$$

$$\lambda_{\text{red}} \approx 90\text{cm}^{-1}$$

$$v \approx 2,0$$

$$\delta \approx 180\text{cm}^{-1}$$

$$\underline{\text{Cs}_2\text{RbVF}_6}: A = 1,3 \text{ (} A_{\text{ber.}} = 1,29 \text{ mit } \Delta = 16000\text{cm}^{-1} \text{ und } B = 640\text{cm}^{-1} \text{)}$$

$$k \approx 0,8$$

$$\lambda_{\text{red.}} \approx 90\text{cm}^{-1}$$

$$v \approx 2,0$$

$$\delta \approx 180\text{cm}^{-1}$$

Die entsprechenden Parameter des $(\text{NH}_4)_3\text{VF}_6$ wurden von Machin und Murray [36] zu

$A \approx 1,3$; $k \approx 0,4$; $v \approx 2,0$; $\lambda_{\text{red}} \approx 80\text{cm}^{-1}$ sowie $\delta \approx 160\text{cm}^{-1}$ ermittelt, während die Parameter der stark axialen Verbindung $\text{K}_2[\text{VF}_5(\text{H}_2\text{O})]$ mit

$A = 1,25$; $k = 0,75$; $v \approx 6,0$; $\lambda_{\text{red}} = 90\text{cm}^{-1}$ sowie $\delta \approx 540\text{cm}^{-1}$ angegeben werden [36].

Die Anpassung der theoretischen an die experimentellen $\mu_{\text{eff}}(k_B T / \lambda_{\text{red}})$ -Kurven ist für beide Elpasolithe in Abb.69 dargestellt, während die experimentellen $\mu_{\text{eff}}(k_B T / \lambda_{\text{red}})$ -Kurven aller Verbindungen mit $\lambda_{\text{red}} = 90\text{cm}^{-1}$ der Abb.70 zu entnehmen sind. Die Verbindung $\text{K}_2[\text{VF}_5(\text{H}_2\text{O})]$ zeigt dem hohen δ -Wert von 540cm^{-1} zufolge die geringste Temperaturabhängigkeit der μ_{eff} -Werte, während bei beiden Elpasolithen entsprechend dem kleineren δ -Wert von $\approx 180\text{cm}^{-1}$ eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit beobachtet wird. Die experimentelle μ_{eff} -Kurve des $(\text{NH}_4)_3\text{VF}_6$ liegt zwischen denen der oben angegebenen Verbindungen, d.h. der δ -Wert sollte zwischen 540 und 180cm^{-1} berechnet werden. Eine eigene Anpassung der experimentellen Werte (Abb.71) ergab folgende Parameter:

$$A = 1,3$$

$$k \approx 0,8$$

$$v \approx 4,3$$

$$\lambda_{\text{red}} = 90\text{cm}^{-1}$$

$$\delta \approx 390\text{cm}^{-1}$$

Mit den angepaßten δ -, λ_{red} - und A-Werten können die Energien

Abb.69: Experimentelle und theoretische μ_{eff} -Kurven für $\text{Cs}_2\text{KVC}\text{l}_6$ und Cs_2RbVF_6

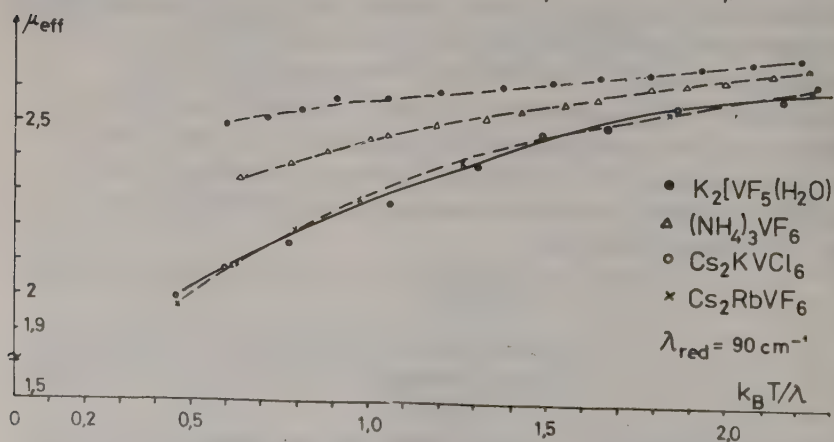
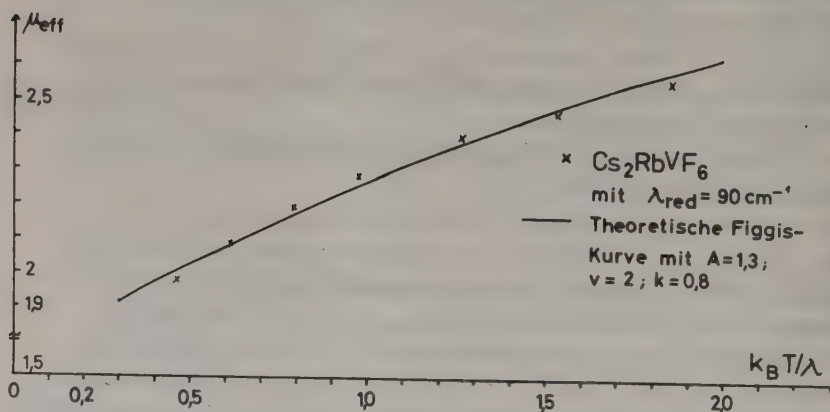
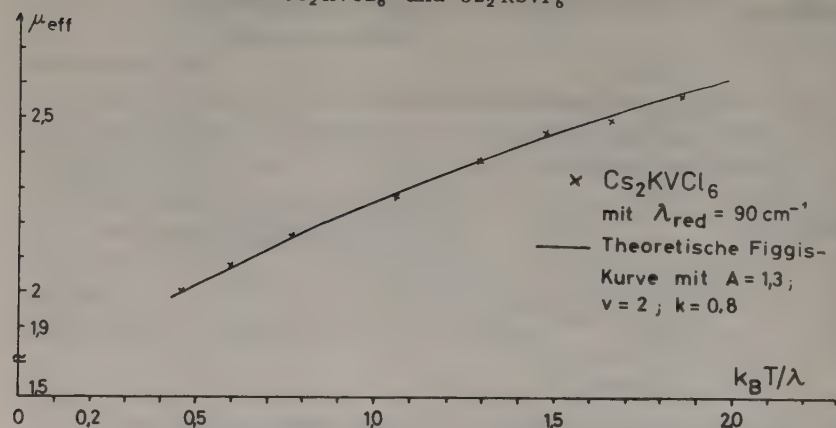


Abb.70: Vergleich der experimentellen μ_{eff} -Werte aller V-III-Verbindungen

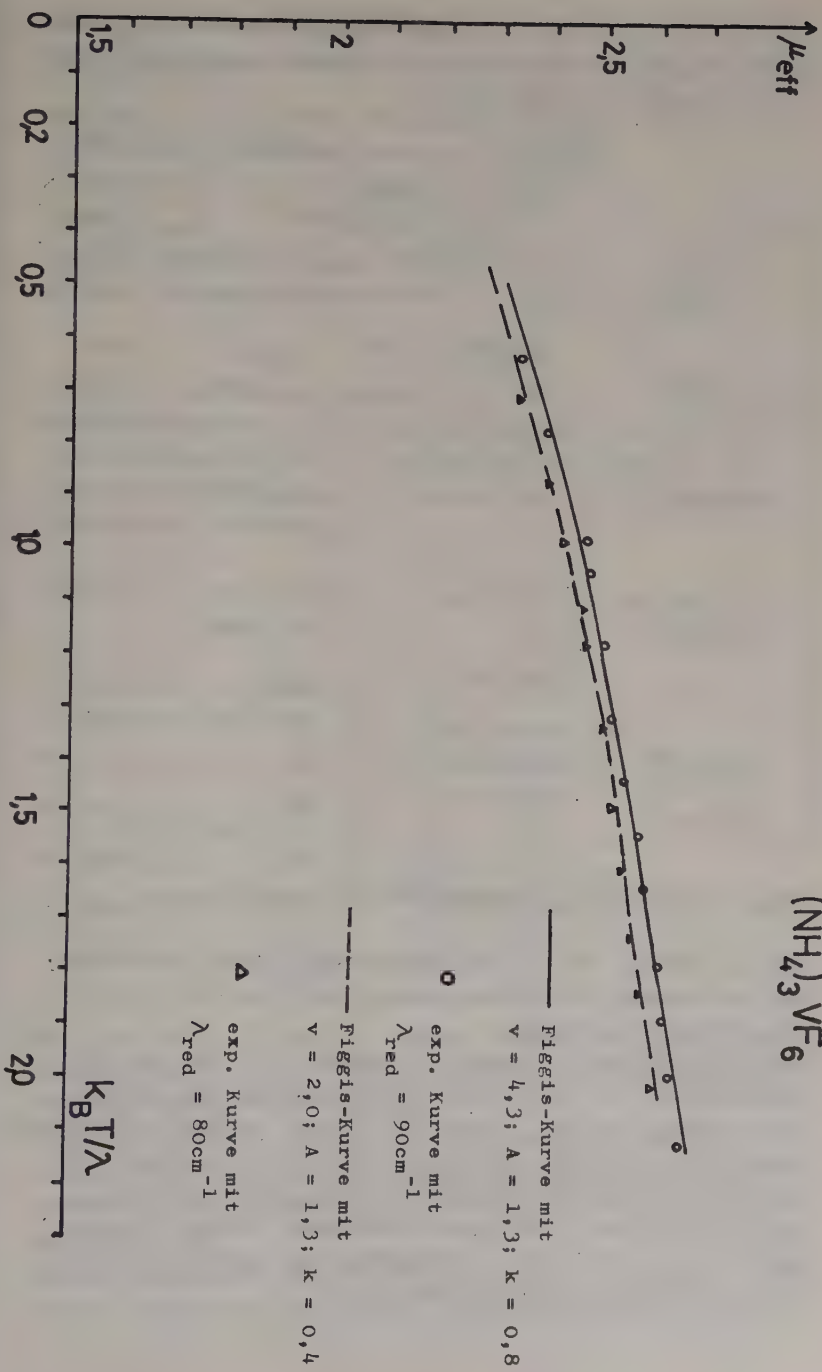
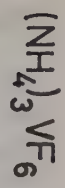


Abb. 71: Anpassung der exp. μ_{eff} -Werte des $(\text{NH}_4)_3\text{VF}_6$ an die theor. berechneten Figgis-Kurven

der Spalt-Niveaus des 3aT_1 -Grundzustandes ermittelt werden, so daß die Nullfeldaufspaltung D (Separation des aT_1 und aT_3) abgeschätzt werden kann.

	Cs ₂ KVCl ₆ Cs ₂ RbVF ₆ mit		K ₂ [VF ₆ (H ₂ O)] mit	
	$\delta \approx 180\text{cm}^{-1}$ $\lambda_{\text{red}} \approx 90\text{cm}^{-1}$ A = 1,3		$\delta \approx 540\text{cm}^{-1}$ $\lambda_{\text{red}} = 90\text{cm}^{-1}$ A = 1,25	
$\text{---}T_2$	445		726	
$\text{---}bT_1$	371		690	
$\text{==}cT_3$	311		600	
$\text{==}bT_3$	137		464	
$\text{==}aT_3$	16,3		14	
$\updownarrow_D$ $\text{---}aT_1$	0		0	

Abb.72 : Berechnete Energien des 3aT_1 -Grundterms

Genauere Werte für die Nullfeldaufspaltungen sind jedoch nur aus Suszeptibilitätsmessungen an orientierten Einkristallen zu erhalten.

Abschließend kann festgestellt werden, daß die axiale Komponente δ der untersuchten V-III-Elpasolithe in der Größenordnung von λ_{red} ($\sim 90\text{cm}^{-1}$) liegt, während die Gesamtaufspaltung des 3aT_1 (LS + V'_{axial}) sich zu $\approx 445\text{cm}^{-1}$ berechnet. Die mit dem Figgis-Verfahren ermittelten λ_{red} - und k-Werte sind nicht immer konsistent (siehe Literatur und Ti^{3+}), während die A-Parameter aus den LF-Spektren recht zuverlässig abzuschätzen sind.

4. Cr-III- und Mo-III-Verbindungen

4.1. ESR-Ergebnisse

Im Falle eines oktaedrischen Ligandenfeldes ist der g-Faktor für d^3 -Kationen durch

$$g_{iso} = 2,0023 - \frac{8\lambda_0}{\Delta} \quad (38)$$

gegeben. Berücksichtigt man den auf Seite 111 eingeführten Orbitalreduktionsfaktor k, so erhält man:

$$g_{iso} = 2,0023 - \frac{8\lambda_0 \cdot k^2}{\Delta} \quad (39)$$

Δ ist die Ligandenfeldstärke (${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$) und λ_0 die Spin-Bahn-Kopplungskonstante des gasförmigen Ions. Die ESR-Spektren einiger Cr-III- und Mo-III-Chloride sind in Abb. 73 zusammengestellt, während sich die g- und k-Werte in Tabelle 34 befinden.

Tabelle 34 : ESR-Parameter einiger Cr-III- und Mo-III-Chloride

Verbindung	g_{iso}	k	Bemerkungen
$Cs_2NaCrCl_6$ (HD)	1,98 ₄	0,56	295 K-Spektren Auswertung mit $\lambda_0 = 92cm^{-1}$ $\Delta = 13100cm^{-1}$
$Rb_2NaCrCl_6$	1,98 ₃		
$Cs_3Cr_2Cl_9$	1,98 ₃		
Cs_2KMoCl_6	1,96 ₃	0,59	295 K-Spektren Auswertung mit $\lambda_0 = 272cm^{-1}$ $\Delta \approx 19000cm^{-1}$
$Cs_2NaMoCl_6$	1,96 ₁		
$Cs_3Mo_2Cl_9$	kein Signal	-	

Zum Vergleich dienen die Literaturdaten von $CrCl_6^{3-}$ in $Co(NH_3)_6InCl_6$ mit $g = 1,9856$ [109] und K_2MoCl_6 (Pulvermessung) mit $g = 1,96$ [110].

Von der Verbindung $Cs_3Mo_2Cl_9$ konnte bei RT kein ESR-Signal beobachtet werden. Für diese Verbindung wurde ein stark erniedrigter μ_{eff} -Wert von 0,415 B.M. (295,5 K) gefunden [74].

Abschließend läßt sich feststellen, daß die Kovalenz von Cr-III- und Mo-III-Chloriden (siehe k-Faktoren, Tabelle 34)

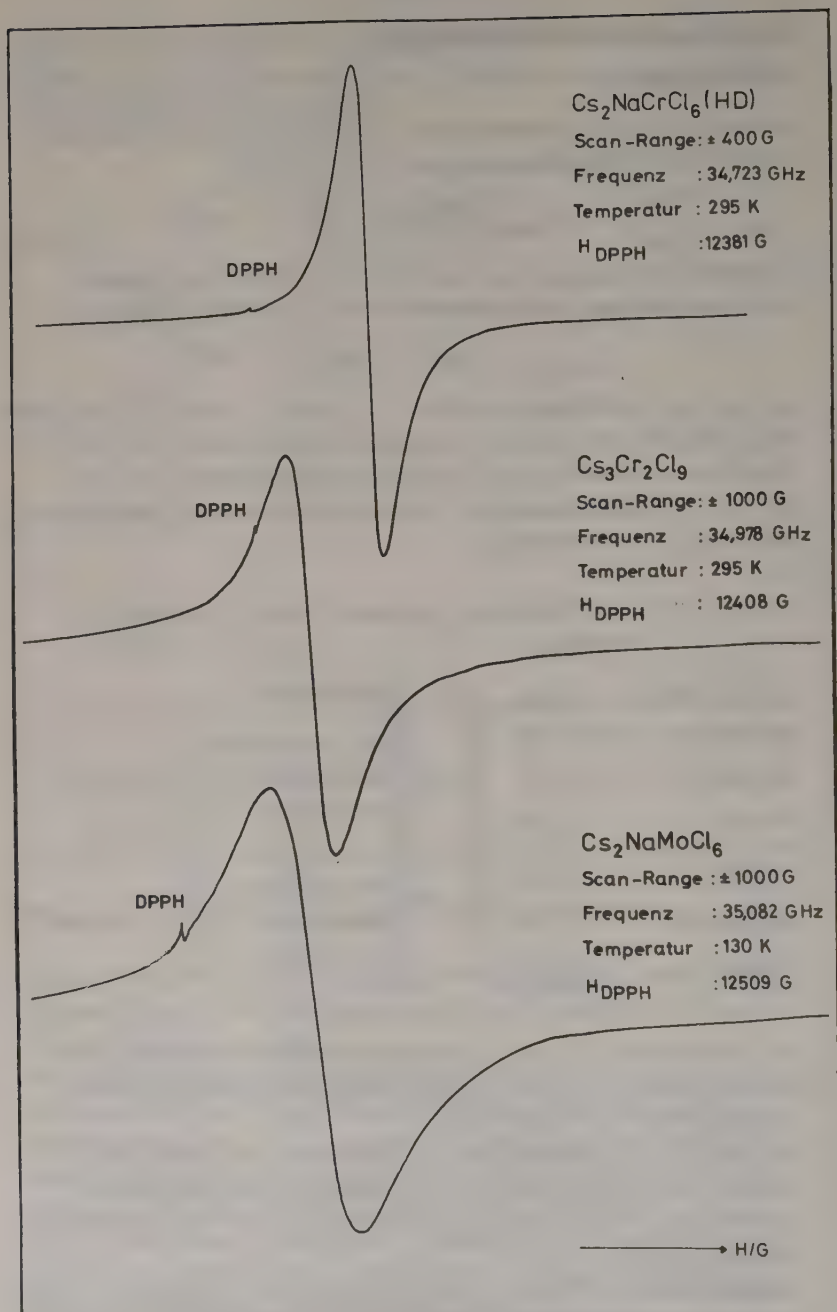


Abb.73: ESR-Spektren einiger Cr-III- und Mo-III-Chloride

vergleichbar ist; ein Ergebnis, das auch die β -Werte aus den LF-Spektren bestätigen (Tabelle 28).

2.4.2. Magnetische Messungen

Eine orientierende Suszeptibilitätsmessung bei RT wurde an $\text{Rb}_2\text{NaCrCl}_6$ durchgeführt und ein μ_{eff} -Wert von 3,73 B.M. erhalten. Dieser Wert ist stärker erniedrigt als die Beziehung

$$\mu_{\text{eff}} = g\sqrt{S(S+1)} \quad \text{mit } g = 1,98_4$$

(Tabelle 34) erwarten läßt (3,84 B.M.).

Die hexagonalen Verbindungen $\text{A}_3\ddot{\text{U}}_2\text{Cl}_6$ ($\ddot{\text{U}}^{\text{III}} = \text{Cr, Mo}$) sind bereits sehr gründlich untersucht worden, so daß auf die entsprechenden Literaturstellen verwiesen werden kann [11, 72, 73].

3. Mössbauer-Untersuchungen an Fe-III-Chloriden

Die Mössbauer-Spektren einiger Fe-III-Chloride wurden bei RT und 80 K vermessen (Fe|Pd).

Der Tabelle 35 können die Isomerieverschiebungen δ , sowie einige Literaturdaten entnommen werden.

Tabelle 35: Isomerieverschiebungen von Fe-III-Chloriden

Verbindung	δ [mm/sec]	Quelle	Umrechnung in Fe Pd	Bemerkungen
$\text{Cs}_2\text{NaFeCl}_6$	0,266	Fe Pd	-	kub. Elp.
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{FeCl}_6$	0,242	Fe Pd	-	NaCl-Typ
$\alpha\text{-Cs}_3\text{Fe}_2\text{Cl}_9$	0,339 (80K) 0,206 (RT)	Fe Pd	-	hexag. $\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$ -Typ
$(\text{NMe}_4)\text{FeCl}_4$	0,023	Fe Pd	-	tetraedr. FeCl_4^-
FeCl_3	0,08	$\text{Co}^{57} \text{Pt}$	0,245	okt.
FeCl_4^-	0,14	$\text{Co}^{57} \text{Pt}$	0,025	tetr.
$\alpha\text{-Cs}_3\text{Fe}_2\text{Cl}_9$	0,65	Fe Cr	0,283	okt. } $T = 78 \text{ K}$ tetr. } [12]
FeCl_4^-	0,45	Fe Cr	0,083	

Auffallend ist die Quadrupolaufspaltung ΔE^Q

des $\alpha\text{-Cs}_3\text{Fe}_2\text{Cl}_9$ von etwa 0,404 mm/sec, so daß die Symmetrierniedrigung der Oktaeder im $\text{Fe}_2\text{Cl}_9^{3-}$ von O_h zu C_{3v} nachgewiesen werden konnte.

Die Unterscheidung von oktaedrischer und tetraedrischer $\text{Cl}^\ominus$ -Koordination ist sehr eindeutig, da sich die Isomerieverschiebungen δ um etwa 0,22 unterscheiden, wobei der kleinere δ -Wert bei tetraedrischen Verbindungen gemessen wurde.

*) Messung der eigenen Substanzen von Dr. J. Pebler

IR-Spektren

Ti-III-Verbindungen

Die IR-Spektren einiger Ti-III-Chloride bzw. Fluoride (Abb. 74) wurden in einem Bereich zwischen 200 und 1500cm^{-1} aufgenommen (Nujol-Verreibung). Im Falle einer O_h -Symmetrie beobachtet man die dreifach entartete $\ddot{U}$ -X-Streckschwingung (T_{1u}), die bei Präsenz einer axialen Komponente in A_{2u} und E_u aufspalten sollte. Die Ti-III-Chloride $\text{Cs}_2\text{KTiCl}_6$ und $\text{Rb}_2\text{NaTiCl}_6$ zeigen bei etwa 315cm^{-1} eine intensive Bande, der eine schwach ausgebildete Schulter bei etwa 330 bis 335cm^{-1} vorgelagert ist.

Im Falle der Fluoro-Verbindungen Rb_2KTiF_6 wird die intensive Bande bei 492cm^{-1} beobachtet, während die intensitäts-schwächere Schulter bei etwa 530cm^{-1} liegen könnte.

Die tetragonal verzerrte Verbindung CsTiF_6 zeigt eine besonders ausgeprägte Aufspaltung der T_{1u} -Bande ($\sim 70\text{cm}^{-1}$), die vermutlich auf stark deformierte TiF_6 -Oktaeder (tetragonale Stauchung) zurückzuführen ist.

Im Falle des $\text{Cs}_2\text{KTiCl}_6$ wird bei ca. 930cm^{-1} eine scharfe Bande beobachtet, die der Ti^{IV} -O-Schwingung zugeordnet werden kann und somit bestätigt, daß das zu niedrig gemessene effektive magnetische Moment von 1,69 B.M. bei RT auf Ti^{IV} -O-Verunreinigungen zurückzuführen ist (Kapitel 2.2.2.).

Tabelle 36: IR-Spektren der Ti-III-Verbindungen

Verbindung	Bandenlagen/ cm^{-1}	Aufspaltung/ cm^{-1}	
$(\text{PyH})_3\text{TiCl}_6$	300 (s)	13	[111]
	287 (s)		
$\text{Cs}_2\text{KTiCl}_6$	315 (intensiv)	~ 15	eigene Messung
	~ 330 (Schulter)		
	930 (scharf) $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}$		
$\text{Rb}_2\text{NaTiCl}_6$	318 (intensiv)	~ 17	
	~ 335 (Schulter)		
Rb_2KTiF_6	492 (intensiv)	~ 38	Messung W. D. Griebler AK Rabel
	~ 530 (Schulter)		
CsTiF_6	480 (intensiv)	~ 70	
	~ 550 (br. Schulter)		

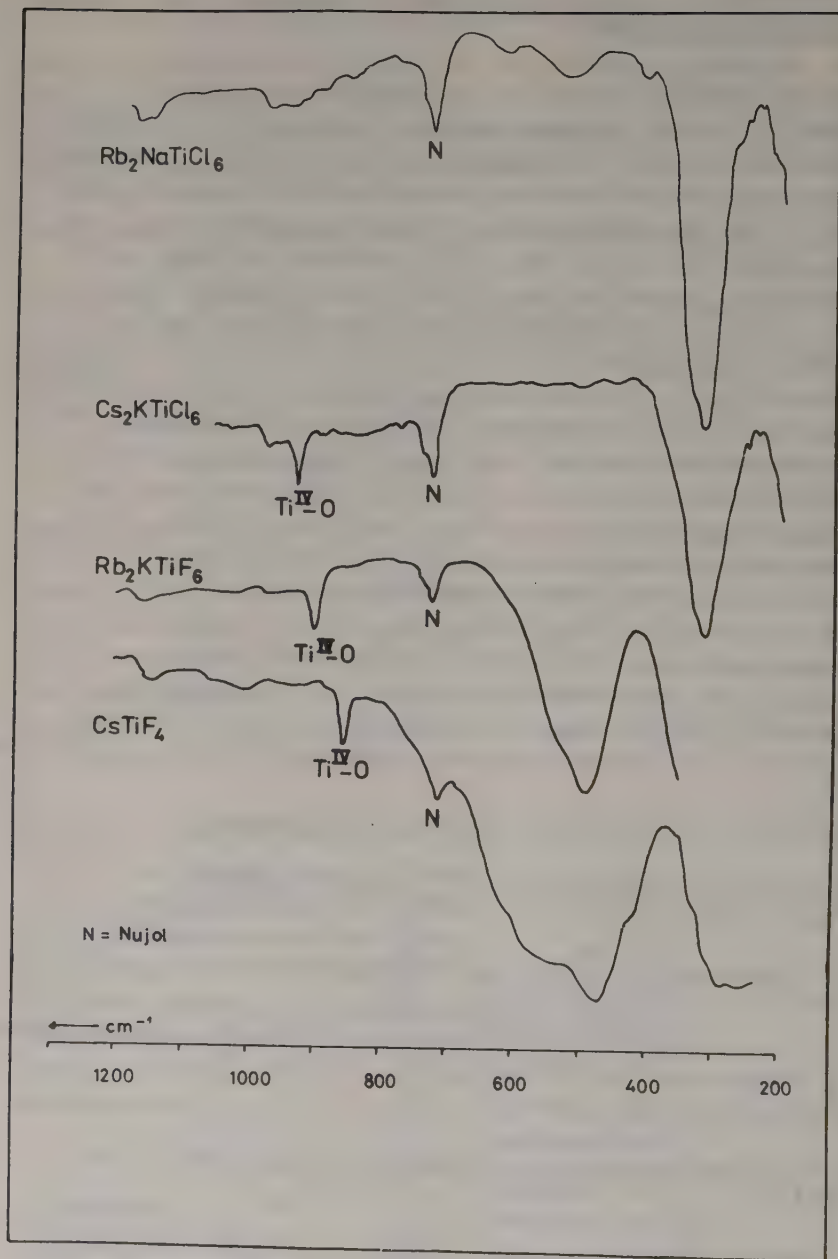


Abb. 74: IR-Spektren einiger Ti-III-Chloride und Fluoride

V-III-Verbindungen

Die IR-Spektren der V-III-Verbindungen wurden ebenfalls in einem Bereich zwischen 200 und 1500cm^{-1} vermessen (Nujol-Verreibung, Abb.75).

Die auf Grund des Jahn-Teller-Effekts zu erwartende Aufspaltung der T_{lu} -Bande ist wiederum nur bei den verzerrten AVF_4 -Komplexen besonders ausgeprägt (Tabelle 37), da eine durch das Wirtsgitter bedingte massive, tetragonale Verzerrung vorliegt (vergleiche LF-Spektren, S. 44).

Auffallend ist eine scharfe Bande bei etwa 940cm^{-1} , die der V^{IV} -O-Schwingung zugeordnet werden kann und somit den Einbau von VO^{2+} -Ionen in die einzelnen Wirtsgitter bestätigt (vergleiche auch ESR-Spektren, Kapitel 2.3.1.).

Tabelle 37: IR-Spektren der V-III-Verbindungen

Verbindung	Bandenlage/cm ⁻¹	Aufspaltung/cm ⁻¹	
Cs ₃ V ₂ Cl ₉	310 (scharf)	~ 25	} eigene Messung
	335 (scharf) intensiv		
Rb ₂ NaVCl ₆	315 (intensiv)	~ 25	
	~ 340 (Schulter)		
Cs ₂ KVCl ₆	318 (intensiv)	~ 17	
	~ 335 (Schulter)		
Rb ₂ NaVF ₆	500 (breite Bande)	~ 30	} Messung A. Hartung AK Babel
	~ 530 (schw. Bande)		
KVF ₄	505 (schmal)	~ 95	
	~ 600 (breite Schulter)		
CsVF ₄	508 (schmal)	~ 92	
	~ 600 (breite gut ausgebildete Schulter)		

Eine genauere Analyse der IR-Spektren ist auf Grund der teilweise nur schwach ausgebildeten Schultern nicht möglich.

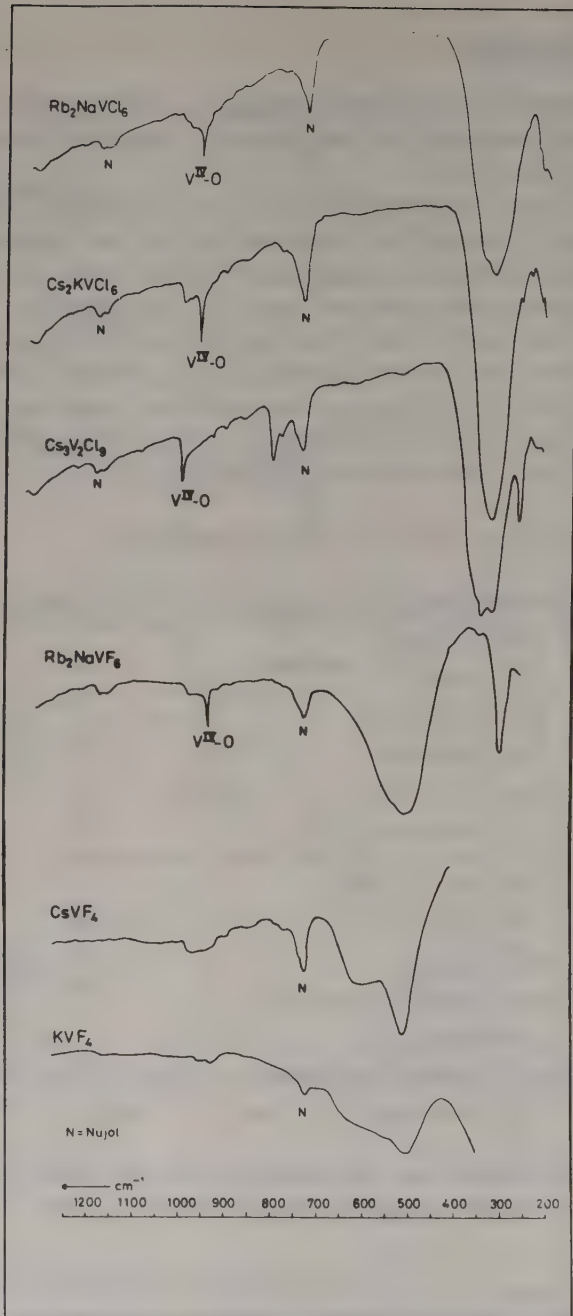


Abb. 75: IR-Spektren einiger V-III-Chloride und Fluoride

V DER JAHN-TELLER-EFFEKT DES Mn^{3+} - UND Cr^{2+} -IONS IN
FLUOR- UND CHLOR-KOORDINATION

• Der Jahn-Teller-Effekt von d^4 -Kationen

d^4 -Kationen (Cr^{2+} und Mn^{3+}) zeigen einen massiven statischen Jahn-Teller-Effekt im Grundzustand ($t_{2g}^3 e_g^1$), der den oktaedrischen 5E_g -Term im Falle einer tetragonalen Symmetriekomponente in einen $^5A_{1g}$ - und $^5B_{1g}$ -Term aufspaltet (δ -Effekt). Die Richtung der Verzerrung, d.h. tetragonale Stauchung oder Weitung mit möglicherweise überlagerter niedersymmetrischer Komponente der Einzeloktaeder, ist nur durch Einkristallstrukturuntersuchungen eindeutig festzulegen.

Die Aufspaltung des angeregten oktaedrischen $^5T_{2g}$ -Termes ($t_{2g}^2 e_g^2$, π -Effekt) ist wesentlich geringer und liefert bei Präsenz einer tetragonalen Symmetriekomponente einen 5E_g - sowie $^5B_{2g}$ -Term. Daraus ergeben sich für die Termfolge des Quintett-Quintett-Bereiches bei einer tetragonalen Verzerrung (Quantisierung entlang C_4 -Achse) zwei Möglichkeiten:

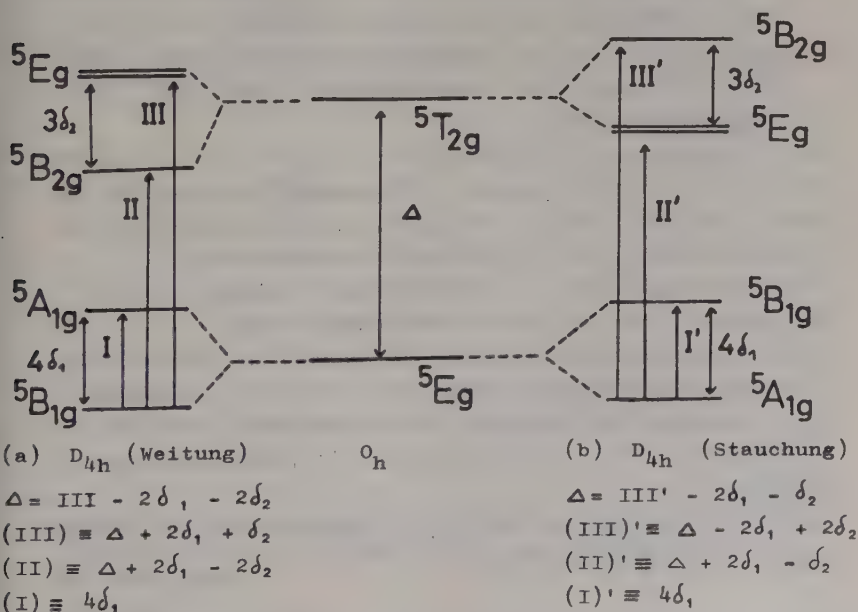


Abb.76 : Tetragonale Verzerrung von d^4 -Kationen innerhalb
des Quintett-Quintett-Bereiches

Im Falle tetragonal gestauchter d^4 -Polyeder sollte die Bande ${}^5A_{1g} \longrightarrow {}^5E_g$ die kurzwelligste sein, bei tetragonaler Weitung jedoch der Übergang ${}^5B_{1g} \longrightarrow {}^5B_{2g}$. Die LF-Spektroskopie an Pulvern erlaubt aber keine eindeutige Aussage über Stauchung oder Weitung der Oktaeder. Es können jedoch die Aufspaltungen des oktaedrischen 5E_g -Grundzustandes sowie die des angeregten ${}^5T_{2g}$ -Termes ermittelt werden, so daß die tetragonalen Verzerrungsparameter δ_1 und δ_2 zugänglich sind.

In Analogie zum Cu^{2+} wird zur Interpretation der LF-Spektren eine tetragonale Weitung der Cr-II- und Mn-III-Oktaeder zugrunde gelegt. Diese Annahme führt zu einem konsistenten Bild bei der Interpretation der Untersuchungsergebnisse (siehe Abb. 76a).

Im einzelnen werden untersucht:

- a) Das Ausmaß der Jahn-Teller-Aufspaltung im Grundzustand ($4\delta_1$) isolierter $\bar{U}X_6$ -Polyeder ($\bar{U} = Cr^{2+}$ und Mn^{3+}) in verzerrten Mn-III-Fluoriden des Typs A_2BMnF_6 sowie in Cr^{2+} -dotierten Cd -Chloro-Gittern des Typs Cs_2CdCl_4 , $CsCdCl_3$ und $KCdCl_3$ ($Cr^{2+} \approx 1-2\%$),
- b) die Auswirkung kooperativer Wechselwirkungen zwischen den $\bar{U}X_6$ -Polyedern im Gitterverband auf $4\delta_1$ und Δ in Abhängigkeit von den Verknüpfungsverhältnissen (Ecken, Flächen, Kanten) und in unterschiedlichen Cr-II- und Mn-III-Wirtsgittern.

Die Variation der LF-Parameter $4\delta_1$, $3\delta_2$ und Δ ist von den strukturellen Verhältnissen der einzelnen Wirtsgitter abhängig (Mikrosymmetrie: tetragonale oder orthorhombische Komponente; unterschiedliche $\bar{U}$ -X-Abstände sowie $\bar{U}$ -X- $\bar{U}$ -Verknüpfungen), so daß genauere Aussagen nur im Zusammenhang mit den Strukturen möglich sind.

Die aus den Quintett-Quintett-Übergängen im langwelligen Bereich zugänglichen Parameter $4\delta_1$, $3\delta_2$ und Δ erlauben eine Anpassung der schmalen $5 \longrightarrow 3$ -Übergänge, wenn die d^4 -Energienmatrizen von Perumareddi [112] zugrunde gelegt werden.

In Abb. 77 ist das qualitative Termschema für den Quintett-Triplett-Bereich dargestellt.

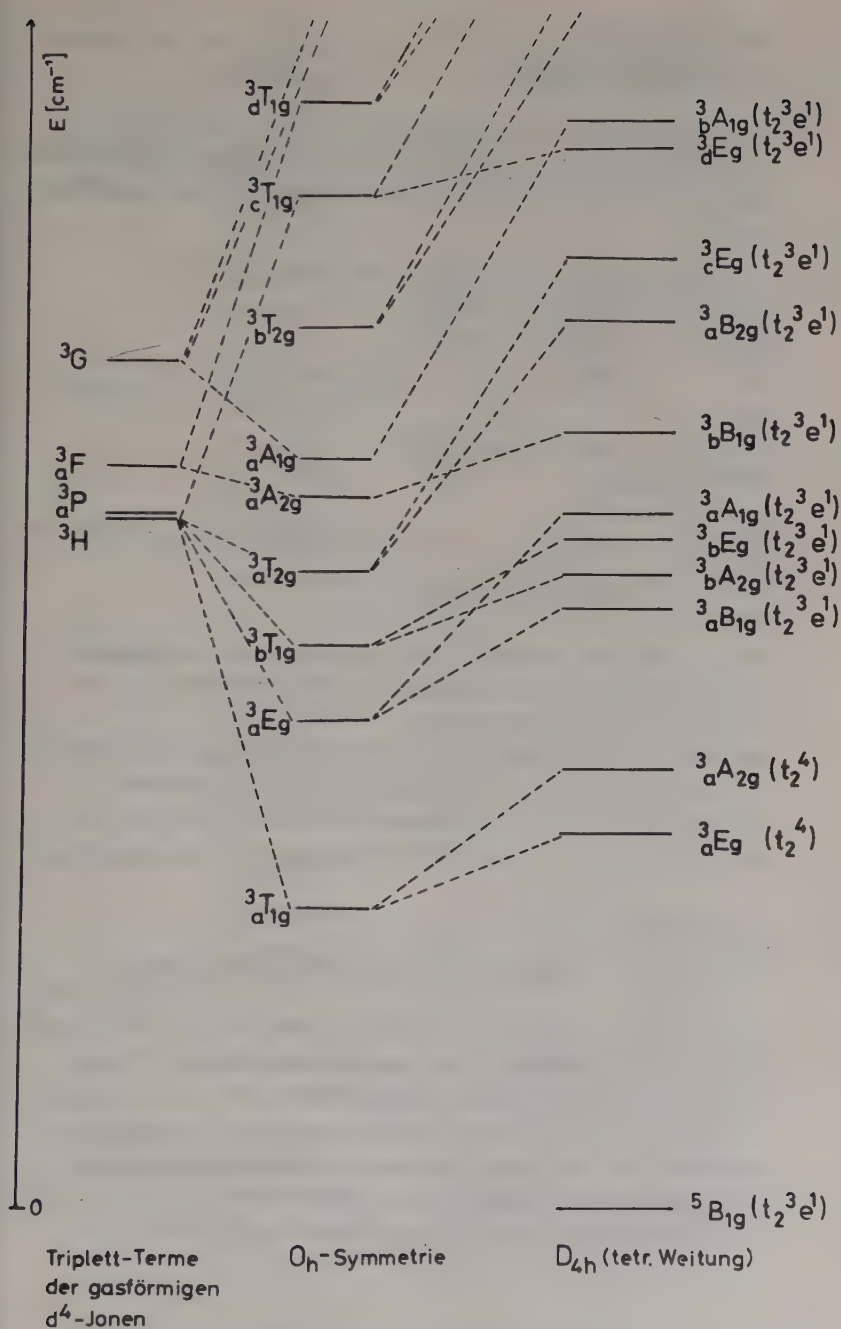


Abb.77: Qualitatives Termschema des Quintett-Triplett-Bereiches

2. Mn-III-Fluoride

2.1. Allgemeine Bemerkungen

Zur Untersuchung des Jahn-Teller-Effekts in Mn-III-Fluoriden wurden die LF-Spektren folgender Verbindungen bei RT und tiefen Temperaturen (77 K, 4,5 K) aufgenommen:

Cs_2KMnF_6 (PMQ II: RT und 4,5 K; DMR 21: 77 K)

$\text{Cs}_2\text{NaMnF}_6$ (DMR 21: 77 K)

Cs_3MnF_6 (DMR 21: 77 K)

MnF_3 (PMQ II: RT und 4,5 K; DMR 21: 77 K)

CaMnF_3

SrMnF_3

BaMnF_3

PbMnF_3

} DMR 21: RT und 77 K

CsMnF_4 (PMQ II: RT und 4,5 K; DMR 21: 77 K)

TlMnF_4

KMnF_4

} DMR 21: RT und 77 K

Für die aufgelisteten Verbindungen habe ich Herrn Prof. Hoppe in Gießen und seinem Mitarbeiter Diplom-Chemiker Hofmann zu danken.

Das bei den Reaktionen in Spuren gebildete Mn^{4+} (ESR-spektroskopischer Befund) läßt sich in den LF-Spektren nicht nachweisen, so daß dieses Ion die Auswertung nicht beeinträchtigt.

2.2. Strukturen

2.2.1. Mn-III-Verbindungen des Typs A_2BMnF_6 und A_1MnF_6

Das kubische Elpasolith-Gitter $\text{A}_2\text{B}\text{ÜF}_6$ ($\text{Ü}^{\text{III}} = \text{Ti}^{3+}, \text{V}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$) verzerrt sich beim Einbau des Mn^{3+} -Ions tetragonal (Raumgruppe: F_4/mmm) mit $c/a > 1$. Offenbar liegen in diesen Verbindungen tetragonal geweitete Oktaeder vor, da eine Röntgen-Einkristallstrukturanalyse am K_2NaMnF_6 von Knox [32] Mn-F-Abstände von $\text{Mn}-\text{F}_1 \equiv 1,86 \text{ \AA}$ ($4x$) und $\text{Mn}-\text{F}_2 \equiv 2,06 \text{ \AA}$ ($2x$) ergab (Tabelle 38).

Tabelle 38: Strukturparameter der A_2B - und A_3MnF_6 -
Verbindungen

Verbindung	Strukturparameter	Bemerkungen
K_2NaMnF_6	tetragonaler Elpasolith $a = 8,171 \text{ \AA}$; $c = 8,577 \text{ \AA}$ $c/a = 1,050$; $F4/mmm$ $4x \text{ Mn-F}_1 \equiv 1,86 \text{ \AA}$ $2x \text{ Mn-F}_2 \equiv 2,06 \text{ \AA}$	[32] Einkristall- struktur
Cs_2KMnF_6	tetragonaler Elpasolith $a = 8,93 \text{ \AA}$; $c = 9,26 \text{ \AA}$ $c/a = 1,037$	[113] Pulveraufnahmen
Rb_2NaMnF_6	tetragonaler Elpasolith $a = 8,365 \text{ \AA}$; $c = 8,66_0 \text{ \AA}$ $c/a = 1,035$; $F4/mmm$	[114] Pulveraufnahmen
Cs_2NaMnF_6	keine Indizierung nach Pulveraufnahmen möglich	[114] Pulveraufnahmen
Cs_3MnF_6	komplizierte Struktur- verhältnisse, bisher keine eindeutige Indizierung	[114]
$(NH_4)_2NaMnF_6$	tetragonaler Elpasolith $a = 8,171 \text{ \AA}$; $c = 8,577 \text{ \AA}$ $c/a = 1,04$; $F4/mmm$	[4] Pulveraufnahmen
$(NH_4)_2KMnF_6$	monokline Verzerrung $a = 6,15_3 \text{ \AA}$ $\beta = 91,37^\circ$ $b = 6,151 \text{ \AA}$ $c/a = 1,07$ $c = 9,346 \text{ \AA}$	[4] Pulveraufnahmen
$(NH_4)_3MnF_6$	monokline Elpasolith- Zelle $a = 6,513 \text{ \AA}$ $\beta = 91,64^\circ$ $b = 6,434 \text{ \AA}$ $c/a = 0,95$ $c = 8,717 \text{ \AA}$	[4] EK-Daten

Mit Ausnahme des $(\text{NH}_4)_3\text{MnF}_6$ zeichnen sich die in Tabelle 38 aufgeführten Mn-III-Verbindungen durch ein c/a-Verhältnis > 1 aus und dürften geweitete MnF_6 -Oktaeder enthalten. Möglicherweise ist das $(\text{NH}_4)_3\text{MnF}_6$ mit $c/a = 0,95$ die erste Verbindung dieses Typs mit gestauchten MnF_6 -Oktaedern.

2.2.2. $\text{B}^{\text{II}}\text{MnF}_5$ - und $\text{A}_2^{\text{I}}\text{MnF}_5$ -Verbindungen

Strukturuntersuchungen an den Verbindungen $\text{A}_2^{\text{I}}\text{MnF}_5$ mit $\text{A}^{\text{I}} = \text{NH}_4$ und $\text{Na} [115]$ ergaben folgende Daten:

$(\text{NH}_4)_2\text{MnF}_5$: Raumgruppe $\equiv \text{Pnma}$

$\text{Mn}-\text{F}_1 \equiv 1,84 \text{ \AA} (2x)$

$\text{Mn}-\text{F}_2 \equiv 1,85 \text{ \AA} (2x)$

$\text{Mn}-\text{F}_3 \equiv 2,12 \text{ \AA} (2x)$

Na_2MnF_5 : Raumgruppe $\equiv \text{Pnma}$

rhombisch verzerrte MnF_6 -Oktaeder

$\text{Mn}-\text{F}_1 \equiv 1,84 \text{ \AA} (2x)$

$\text{Mn}-\text{F}_2 \equiv 1,85 \text{ \AA} (2x)$

$\text{Mn}-\text{F}_3 \equiv 2,12 \text{ \AA} (2x)$

Die Verbindungen $\text{B}^{\text{II}}\text{MnF}_5$ mit $\text{B}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ und Pb konnten bisher strukturell noch nicht aufgeklärt werden; die LF-Spektren (Abb. 81) legen jedoch eine orthorhombische Verzerrung der MnF_6 -Oktaeder nahe.

2.2.3. AMnF_4 -Verbindungen

Die Verbindungen $\text{A}^{\text{I}}\text{MnF}_4$ mit $\text{A}^{\text{I}} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Tl}$ und Cs zeichnen sich durch eine massive tetragonale Verzerrung aus, die analog zu den AVF_4 -Komplexen durch eine Schichtstruktur bedingt sein könnte. Die MnF_6 -Einzeloktaeder sollten jedoch ausgeprägte Mn-F-Abstandsunterschiede aufweisen (siehe Diplom-Arbeit von Hofmann, Gießen, 1975).

3. Ligandenfeld-Spektren

3.1. Theoretische Grundlagen

Die Auswertung des Funkenspektrums liefert für das gasförmige Mn^{3+} -Ion folgende Parameter:

$$B_0 = 965 cm^{-1} \text{ und } C/B = 4,6 \quad [116]$$

Aus der ersten Ligandenfeld-Bande läßt sich der Verzerrungsparameter $4\delta_1$ entnehmen, während die Größe $3\delta_2$ durch die Differenz von Bande (III) und Bande (II) gegeben ist (Abb. 76a). Die LF-Stärke erhält man aus der Beziehung

$$\Delta = (III) - 2\delta_1 - \delta_2.$$

Die Auswertung der $5 \rightarrow 3$ -Übergänge erfolgt mit den d^4 -Energienmatrizen von Perumareddi [113], wobei entsprechend einer tetragonalen Weitung die Verzerrungsparameter $\delta_1, \delta_2 > 0$ anzunehmen sind (vergleiche Kapitel VIII).

Die aus dem Quintett-Quintett-Bereich zugänglichen Parameter $4\delta_1, 3\delta_2$ und Δ sowie das C/B-Verhältnis von 4,6 ermöglichen bei variablem B eine Anpassung der beobachteten Quintett-Triplett-Banden, so daß für jede Mn-III-Verbindung der B-Wert ermittelt werden kann.

3.2. LF-Spektren der Mn-III-Fluoride

Die bei 300 K und tiefen Temperaturen (77 K, 4 K) vermessenen Mn-III-Fluoride sind in den Abb. 78 bis 83 dargestellt.

Auffallend in den Spektren des MnF_3 sowie der $A^I MnF_4$ -Verbindungen sind bei RT und 77 K zwei sehr intensive und äußerst schmale Banden, die als $5 \rightarrow 3$ -Übergänge interpretiert werden müssen. Bei 4 K verlieren diese beiden Banden fast ihre gesamte Intensität.

Die Übergänge ${}^5B_{1g} \rightarrow {}^5A_{1g}, {}^5E_g$ lassen sich bei tieferen Temperaturen fast immer auflösen, während der ${}^5B_{1g} \rightarrow {}^5B_{2g}$ -Übergang oftmals nur als Schulter sichtbar wird.

Die Bandenlagen aller gemessenen Mn-III-Fluoride bei verschiedenen Meßtemperaturen, sowie eine Zuordnung der Übergänge befinden sich in Tabelle 39.

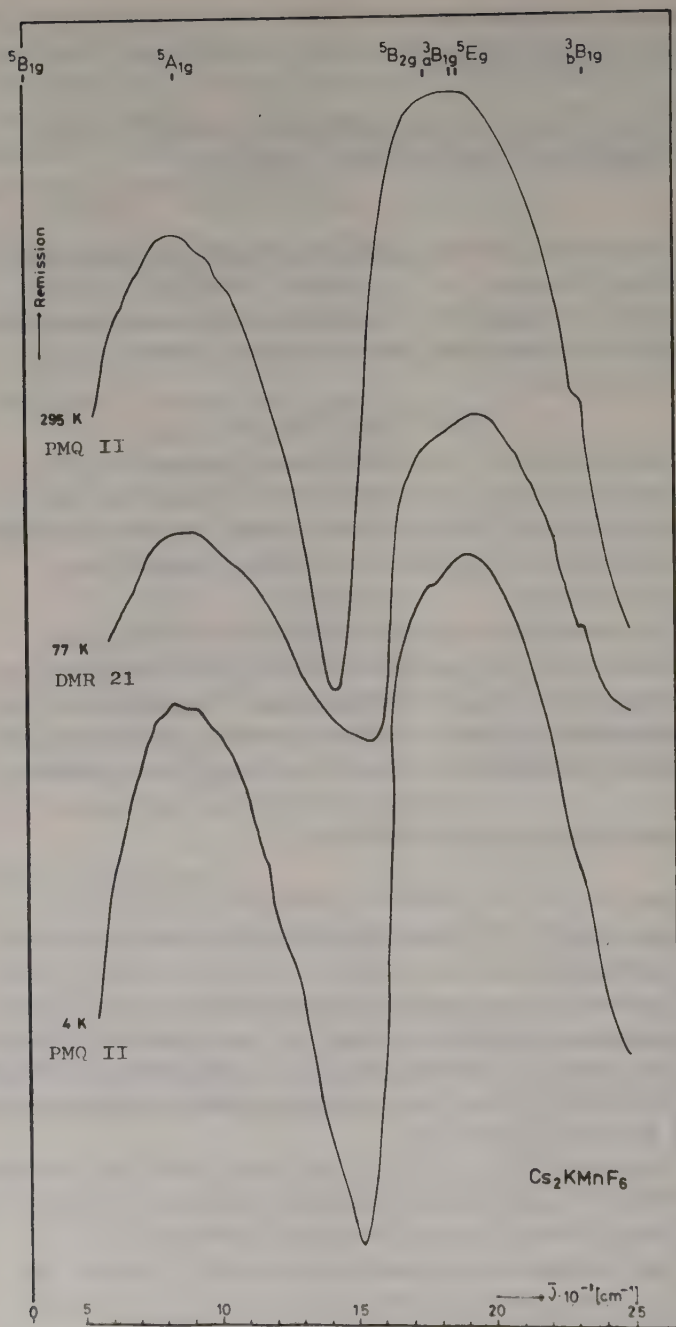


Abb. 78: Remissionsspektrum des Cs_2KMnF_6

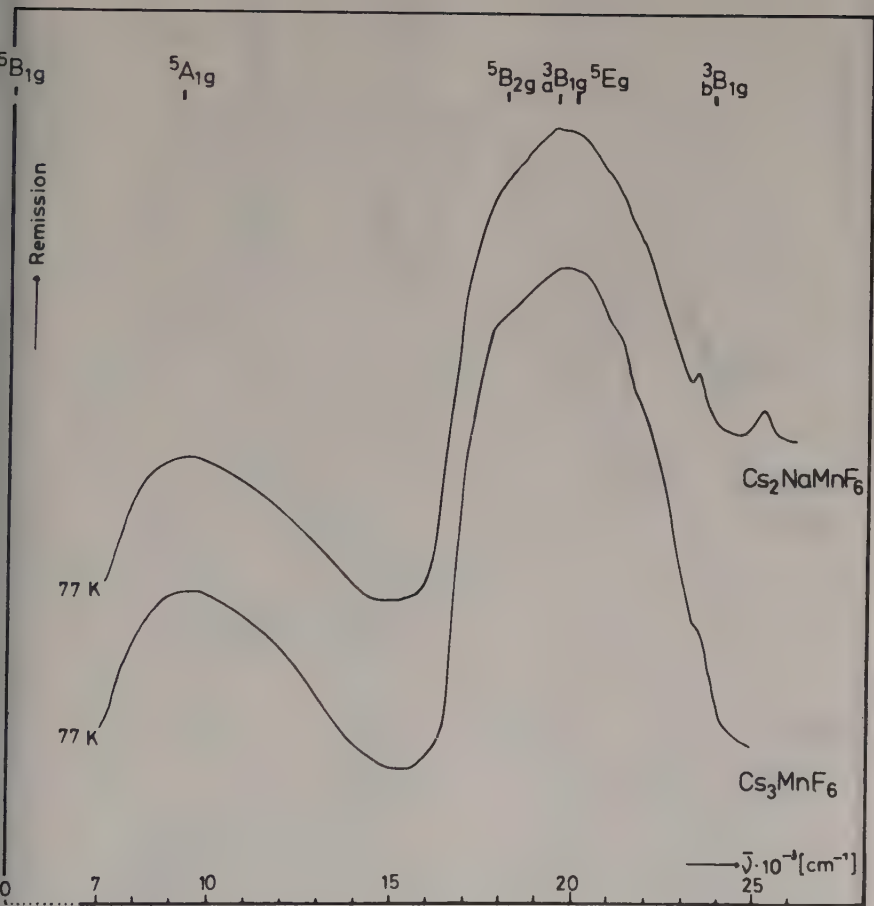


Abb. 79: Remissionsspektren von Cs_2Na - und Cs_3MnF_6 DMR 21

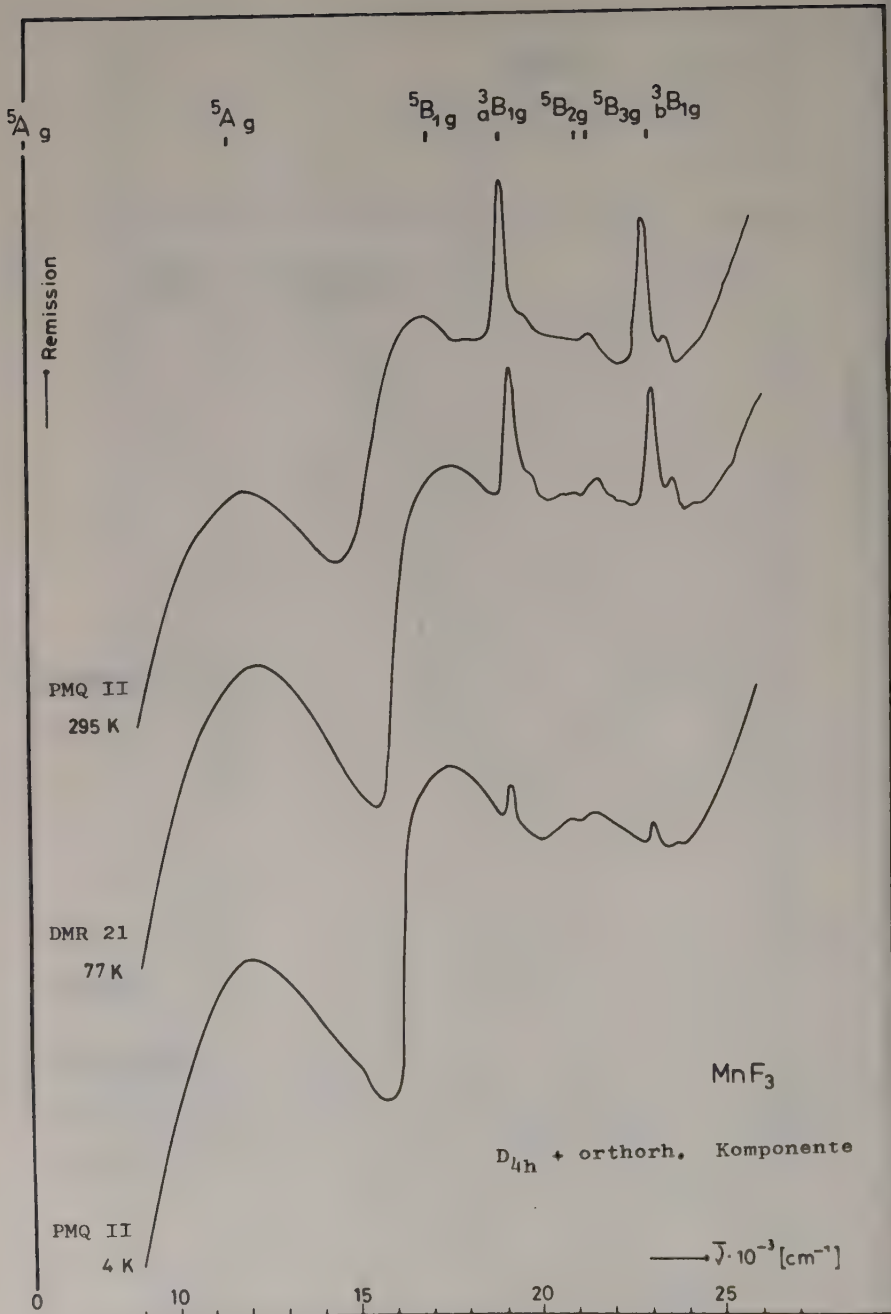


Abb.80: Remissionsspektren des MnF₃

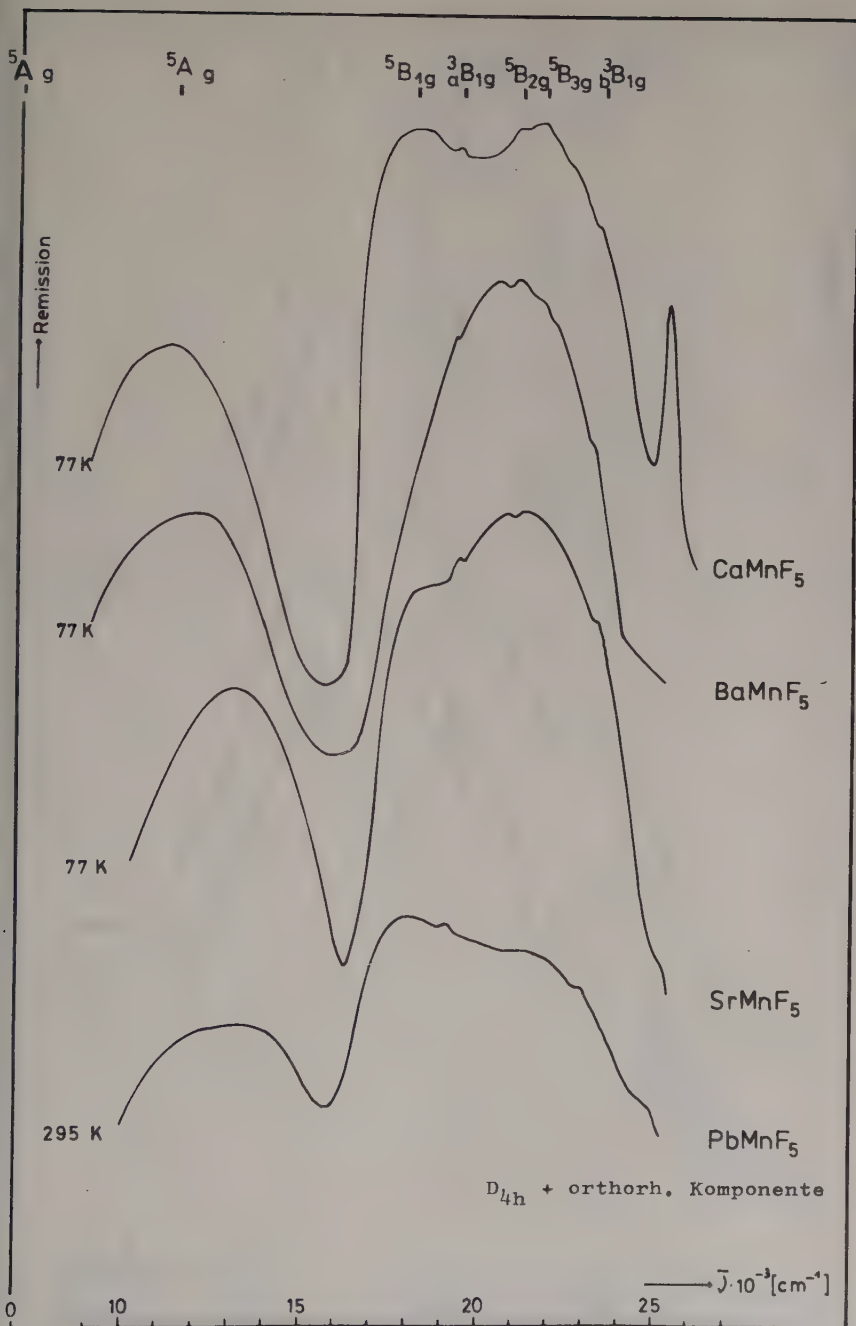


Abb. 81: Remissionsspektren der $\text{B}^{\text{II}}\text{MnF}_5$ -Verbindungen DMR 21

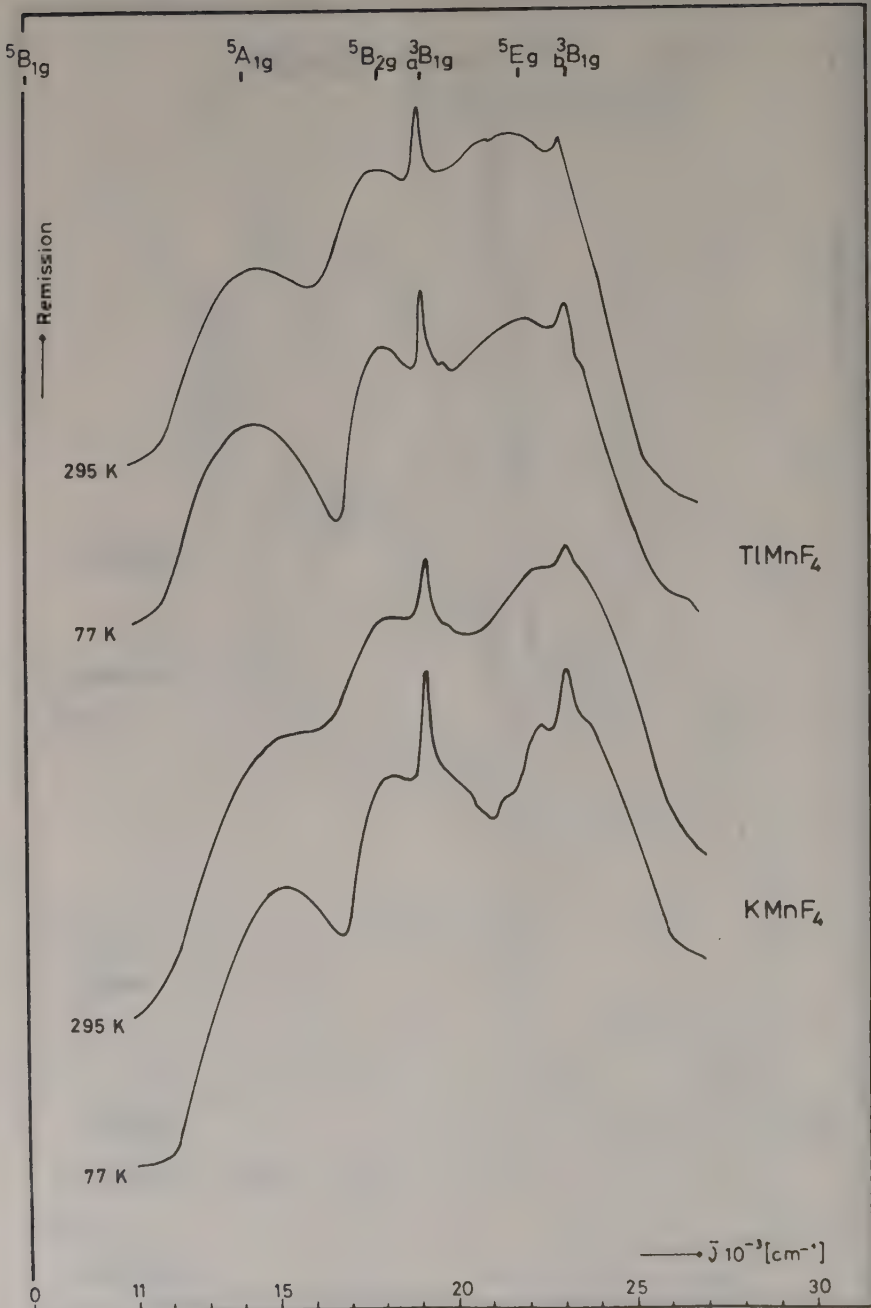


Abb.82: Remissionsspektren von Tl- und KMnF_4 DMR 21

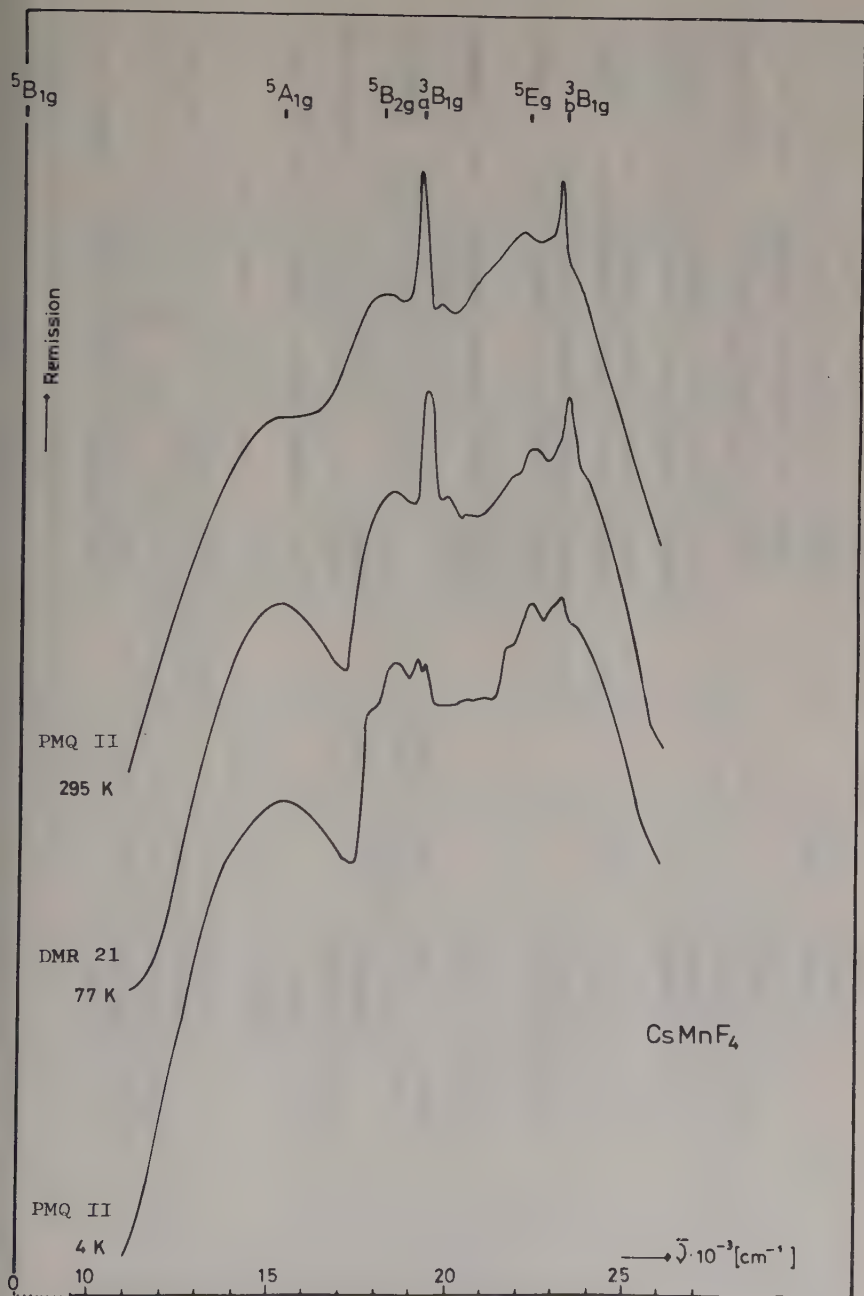


Abb. 83: Remissionsspektren des $CsMnF_4$

Tabelle 39: Bandenlagen und Zuordnung einiger Mn-III-Fluoride

Verbindung	Bandenlagen und Zuordnung							
	$^5A_{1g}$	$^5B_{2g}$	5E_g	$^3A_{1g}$	$^3A_{2g}$	3E_g	$^3A_{1g}$	$^3B_{1g}$
$Cs_2K MnF_6$ RT	~8500	-	~18500 (sh)	-	-	-	-	~23200 (sh)
77 K	~8900	~17800 (sh)	19500	-	-	~20800 (sh)	21500 (sh)	23400
4 K	~8800	18000	19200	-	-	-	-	-
$Cs_2Na MnF_6$ 77 K	~9100 (br.)	~17800 (sh)	19500	19300 (schw.)	-	~20700 (sh)	-	~23300 (schw.)
Cs_2MnF_6 77 K	~9300 (br.)	~18000 (sh)	19600	-	-	~20900 (sh)	~21600 (sh)	~23300 (sh)
$Ca MnF_3$ 77 K	11000	18000	21100	19300 (schw.)	-	-	-	~23300 (sh)
$Sr MnF_3$ 77 K	13000	18500 (sh)	20600	19300 (schw.)	-	-	-	~23300 (sh)
$Ba MnF_3$ 77 K	~12000 (br.)	~18000 (sh)	20400	19200 (schw.)	-	-	21600 (sh)	~23200 (sh)
$Pb MnF_3$ 77 K	~13000 (br.)	18000	~21500	19200 (schw.)	-	-	-	23100 (sh)
$Cs MnF_6$ RT	~15500 (sh)	18000	22000	19100 (sehr int.)	-	-	-	23100 (sehr int.)
77 K	15200	18300	22400	19300 (sehr int.)	-	-	21800 (sh)	23300 (sehr int.)

Verbindung	Bandenlagen und Zuordnung							
	$5A_{1g}$	$5B_{2g}$	$5E_g$	$3A_{1g}$	$3A_{2g}$	$3E_g$	$3A_{1g}$	$3B_{1g}$
$CSMnF_6$ 4 K	15300	18400	22300	19100 (schw.)	-	-	21700 (sh)	23100 (schw.)
$TlMnF_6$ RT	14600 (br.)	18000	21700	19200 (int.)	21000	-	-	23200 (w.int.)
77 K	14500 (schm)	18200	~22000	19300 (sehr int.)	21000	-	-	23300 (int.)
$KMnF_6$ RT	~15800 (sh)	18400	~22600	19300 (sehr int.)	-	-	-	23300 (int.)
77 K	15300	18400	22500	19300 (sehr int.)	-	-	21500 (sh)	23300 (int.)
MnF_3 RT	12000 (br.)	17000	~21500	19100 (sehr int.)	-	-	-	23000 (sehr int.)
77 K	~12400	17600	20800	19300 (sehr int.)	21100 (schw.)	-	~21700 (schw.)	23200 (sehr int.)
4 K	12100	17600	21000	19300 (schw.)	-	-	-	23200 (schw.)

Die Ligandenfeld-Parameter sowie einige Literaturergebnisse von Mn-III-Fluoriden können Tabelle 40 entnommen werden.

Tabelle 40: LF-Parameter und Literatur-Daten von Mn-III-Fluoriden

Verbindung	$4\delta_1/\text{cm}^{-1}$	$3\delta_2/\text{cm}^{-1}$	Δ/cm^{-1}	B/cm^{-1}	Struktur Bemerkungen
Cs_2KMnF_6	8800	1200	14500	780	tetrag. 4 K Elp. 77 K 77 K
$\text{Cs}_2\text{NaMnF}_6$	9100	~1600	14500	780	
Cs_3MnF_6	9300	~1600	14500	780	
$(\text{NH}_4)_2\text{NaMnF}_6$	10000	~2000	14100	-	RT } [4]
$(\text{NH}_4)_2\text{KMnF}_6$	11000	~2000	13800	-	
$(\text{NH}_4)_3\text{MnF}_6$	11800	~2400	13800	-	
CaMnF_5	11000	~3400	14700	780	77 K unbe- 77 K kannt 77 K 77 K
BaMnF_5	12000	~2700	13800	780	
SrMnF_5	13000	2400	13600	780	
PbMnF_5	~13000	3500	14400	780	
Na_2MnF_5	12500	~3000	13800	-	RT [117]
MnF_3	12100	3700	14000	770	ver- 4 K zerrter VF ₃ -Typ
TlMnF_4	14500	4000	13400	780	ver- 77 K mutlich AFeF ₄ - 77 K Typen
Cs(K)MnF_4	15300	4100	13400	770	

Die Tieftemperatur-Spektren des MnF_3 sowie der $\text{B}^{\text{II}}\text{MnF}_5$ -Verbindungen ($\text{B}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) zeigen innerhalb der dritten Hauptbande (${}^5\text{E}_g$) eine kleine Aufspaltung von etwa 600cm^{-1} , die auf eine zusätzliche orthorhombische Komponente zurückzuführen ist (Abb. 84 und Tabelle 39).

Die beobachtete Aufspaltung der dritten Hauptbande (${}^5\text{E}_g$) in den $\text{B}^{\text{II}}\text{MnF}_5$ -Verbindungen beweist außerdem, daß die MnF_6 -Oktaeder tetragonal geweitet sein müssen, da bei einer Stauchung die zweite Hauptbande (${}^5\text{E}_g$) aufgespalten

sein sollte (Abb. 76b). Zur Anpassung der Triplet-Terme wurde jedoch mit den LF-Parametern für D_{4h} -Symmetrie gerechnet, da die geringe orthorhombische Komponente keinen merklichen Einfluß auf die energetische Lage der beiden intensiven Triplet-Terme (${}^3a_{B_{1g}}$ und ${}^3b_{B_{1g}}$) hat.

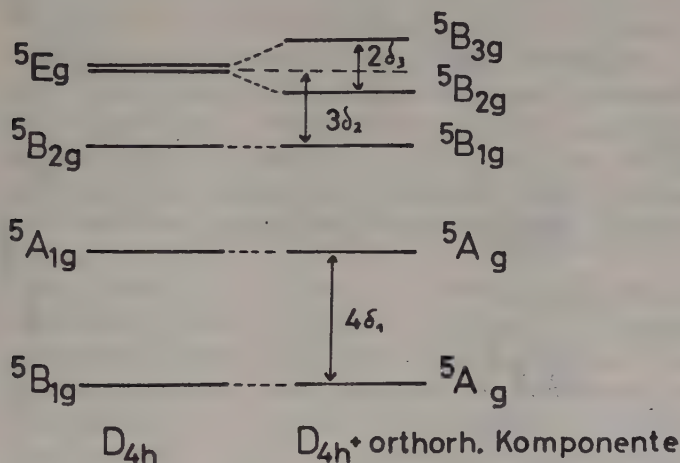


Abb. 84: Quintett-Bereich von d^4 -Ionen mit zusätzlicher orthorhombischer Komponente

In der Abb. 85 sind die beobachteten und berechneten Bandenlagen einiger Mn-III-Fluoride für $C/B = 4,6$ zusammengestellt.

Die in allen Spektren gleiche Lage der beiden Triplet-Terme ${}^3a_{B_{1g}}$ ($19200 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$) und ${}^3b_{B_{1g}}$ ($23300 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$) ist, wie die Rechnung mit den d^4 -Energimatrizen ergibt (Abb. 85), die Folge konstanter B-Werte von $770\text{--}780 \text{ cm}^{-1}$ für alle Mn-III-Fluoride. Die Unabhängigkeit der Energielagen dieser beiden Übergänge von 4 , δ_1 und δ_2 läßt sich aus den Energiegleichungen (5×5 -Matrix des ${}^3B_{1g}$) verstehen (Kapitel VIII). Es ergeben sich in erster Ordnung die angenäherten Energiewerte:

$${}^5B_{1g} ({}^5E_g) \rightarrow {}^3a_{B_{1g}} ({}^3a_{E_g}): 8 B + 4 C$$

$${}^3a_{B_{1g}} ({}^3a_{E_g}): 11 B + 4 C$$

Die weiteren Quintett-Triplett-Übergänge in diesem Bereich

lassen sich nur sehr schwierig zuordnen, da sie meist nur als Schultern oder sehr intensitätsschwache Banden hervortreten (siehe Abb.78 bis 83).

3.3. Diskussion und Vergleich der LF-Parameter

Den in Tabelle 40 angegebenen $4\delta_1$ - und $3\delta_2$ -Werten ist zu entnehmen, daß, bedingt durch eine zusätzliche tetragonale oder orthorhombische Symmetrie-Komponente des Wirtsgitters beim Übergang von den Elpasoliten A_2BMnF_6 ($4\delta_1 = 9000\text{cm}^{-1}$; $3\delta_2 \approx 1400\text{cm}^{-1}$) zu den $A^I\text{MnF}_6$ -Verbindungen ($4\delta_1 = 15300\text{cm}^{-1}$; $3\delta_2 = 4000\text{cm}^{-1}$) ein Anwachsen obiger Verzerrungsparameter festzustellen ist.

Die Relationen δ_1/δ_2 für die Verbindungen A_2BMnF_6 , MnF_3 und $A^I\text{MnF}_6$ lassen sich zu 4,8; 2,5 und 2,8 abschätzen, so daß der Jahn-Teller-Effekt und die Symmetrie der Mn-III-Punktlagen im Wirtsgitter sich offenbar unterschiedlich auf $\sigma(\delta_1)$ - und $\pi(\delta_2)$ -Bindungen auswirken. Qualitativ läßt sich sagen, daß in den verzerrten Elpasoliten A_2BMnF_6 und A_3MnF_6 der π -Effekt ($3\delta_2$) im Vergleich zum orthorhombischen MnF_3 oder zu den stark tetragonalen $AMnF_6$ -Verbindungen wesentlich geringer ist.

Die Ligandenfeldstärken Δ dieser Verbindungen liegen in einem Bereich zwischen 13400 ($AMnF_6$ -Komplexe) und 14500cm^{-1} (tetragonal verzerrte Elpasolithe). Die niedrigen Δ -Werte der $AMnF_6$ -Verbindungen könnten auf die kontrapolarisierende Wirkung der Mn^{3+} -Ionen auf die Mn-F-Bindung innerhalb der zweidimensionalen MnF_6 -Schichten zurückzuführen sein, während die höheren Δ -Werte für die Verbindungen mit nahezu isolierten MnF_6 -Oktaedern berechnet wurden (vergleiche Kapitel III.1.1.).

Vergleicht man die Δ -Werte der Mn-III-Elpasolithe mit denen anderer Ü^{III} -Fluoride, so lassen sich diese recht gut einordnen:

Verbindung	A_2BVF_6	A_2BCrF_6	A_2BMnF_6	$A_2BF_6F_6$	A_2BCoF_6
Δ/cm^{-1}	~16200	~16000	~14500	~14000	~13000
$\beta = B/B_0$	0,75	0,79	0,80	0,80	-

Die B-Werte aller Mn-III-Fluoro-Komplexe ergeben sich aus der Anpassung mit den d^4 -Energienmatrizen zu $770-780\text{cm}^{-1}$ und liefern ein β von etwa 0,80, so daß auch die Kovalenz der Mn-III-F-Bindungen mit der anderer Ü-III-Fluoride vergleichbar ist.

Die ausgeprägten Intensitäten der ${}^5B_{1g} \rightarrow {}^3a, {}^3bB_{1g}$ -Übergänge bei RT und 77 K in den AMnF_4 -Komplexen und im MnF_3 sind vermutlich auf Mn^{3+} - Mn^{3+} -Wechselwirkungen über F-Brücken zurückzuführen. Bei tiefen Temperaturen (< 50 K) verlieren diese Übergänge, bedingt durch Antiferromagnetismus, erheblich an Intensität. In diesem Zusammenhang soll jedoch nicht weiter auf die magnetischen Eigenschaften dieser Verbindungen eingegangen werden.

3. Cr-II-Chloride

3.1. Einführende Bemerkungen

Die LF-spektroskopischen Untersuchungen wurden an folgenden Cr-II-Chloriden durchgeführt:

(a) Cs_2CrCl_4 (300 K, 77 K, 4 K)

Rb_2CrCl_4 (300 K, 4 K)

$\text{Cs}_2\text{Cr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Cl}_4$ mit $x = 0,3$ (300 K)

$x = 0,25$ (300 K, 4 K)

$x = 0,2$ (300 K, 4 K)

$x = 0,15$ (300 K)

$x = 0,1$ (300 K, 4 K)

$x = 0,05$ (300 K, 4 K)

$x = 0,01$ (300 K, 4 K)

(b) CsCrCl_3 (300 K, 4 K)

RbCrCl_3 (300 K, 77 K, 4 K)

$\text{CsCr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Cl}_3$ mit $x = 0,15$ (300 K)

$x = 0,10$ (300 K)

$x = 0,05$ (300 K, 4 K)

$x = 0,01$ (300 K)

(c) KCrCl_3 (300 K, 77 K, 4 K)

$\text{KCr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Cl}_3$ mit $x = 0,25$ (300 K)

$x = 0,15$ (300 K)

$x = 0,05$ (300 K, 4 K)

$x = 0,01$ (300 K)

(d) CrCl_2 (300 K, 4 K)

(e) $\text{Cs}_2\text{Cr}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Cl}_4$ mit $x = 0,1$ (300 K, 4 K)

Der Einbau des Cr^{2+} -Ions in die Cd-II-Chlorowirtsgitter erfolgte für Konzentrationen $x < 0,3$, da für spektroskopische Untersuchungen nur geringer dotierte Cd-II-Chloride von Interesse waren. Die Verbindungen Cs_2CrCl_4 , Rb_2CrCl_4 sowie die Mischkristallreihen $\text{Cs}_2\text{Cr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Cl}_4$ und $\text{CsCr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Cl}_4$ wurden aus der Schmelze nach der Bridgeman-Methode dargestellt...^{*)}

Dieses Verfahren hatte gegenüber der eigenen Darstellungsmethode (Reaktion im geschlossenen Glasgefäß ohne Temperaturprogramm) den Vorteil, daß die Substanzen als sehr reine und große Einkristalle anfielen.

Es war jedoch nicht zu verhindern, daß sich während der Reaktion geringe Mengen Cr^{3+} bildeten, die aber keinen Einfluß auf die LF-Spektren und Pulver-Diffraktogramme hatten.

Strukturen

1. $\text{A}_2\text{Me}^{\text{II}}\text{Cl}_4$ -Verbindungen

Die Verbindungen Rb_2CrCl_4 , Cs_2CrCl_4 , Cs_2CdCl_4 sowie die Mischkristallreihe $\text{Cs}_2\text{Cr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Cl}_4$ kristallisieren im tetragonalen K_2NiF_4 -Gitter (Abb.86).

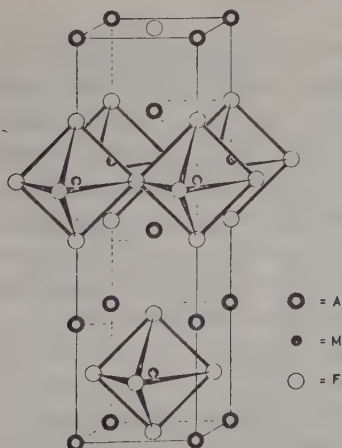


Abb.86: Tetragonales K_2NiF_4 -Gitter

^{*)} Herrn Dr. W. Treutmann habe ich für die Züchtung der Einkristalle zu danken

Die innenzentrierte Elementarzelle zeichnet sich durch eine zweidimensionale, lineare Eckenverknüpfung der Me-II-Chloroktaeder in der (001)-Ebene aus, während die Alkaliatome (Cs, Rb) eine Isolierung dieser Schichten in der [001]-Richtung bewirken. Die Anordnung der Alkaliatome hat zur Folge, daß sowohl im K_2NiF_6 [118] als auch $\alpha-Cs_2CdCl_4$ [119] in [001]-Richtung gestauchte Oktaeder gefunden wurden.

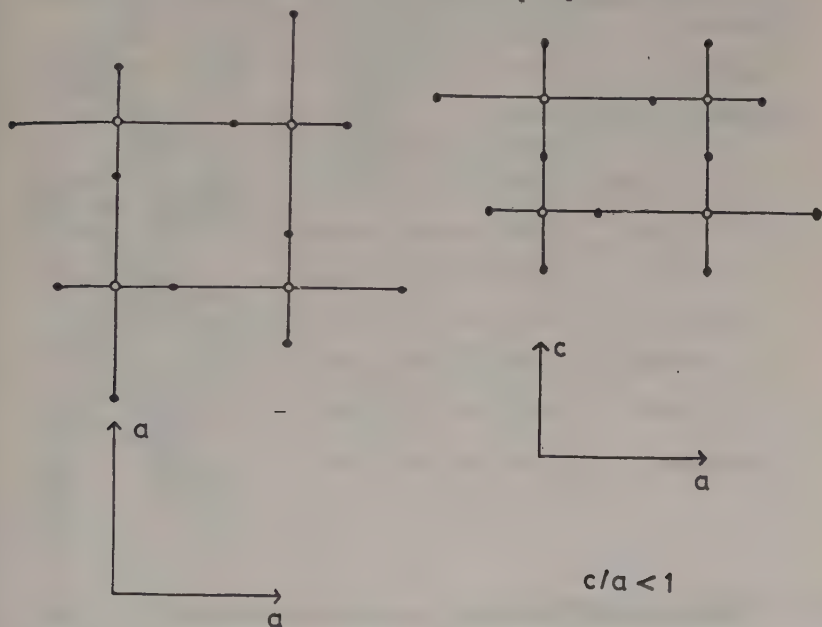
In Tabelle 41 sind die Strukturdaten einiger $A_2Me^{II}X_6$ -Verbindungen zusammengestellt.

Tabelle 41: Literaturdaten einiger $A_2Me^{II}X_6$ -Verbindungen

Verbindung	Strukturdaten	Bemerkungen
K_2NiF_6	$a = 4,00_6 \text{ \AA}$ $c/a = 3,3$ $c = 13,07_6 \text{ \AA}$ $Ni-F_I \equiv 2,00 \text{ \AA} (4x)$ $Ni-F_{II} \equiv 1,97 \text{ \AA} (2x)$	Rö-Einkristalluntersuchung [118]
$\alpha-Cs_2CdCl_4$	$a = 5,26 \text{ \AA}$ $c/a = 3,21$ $c = 16,88 \text{ \AA}$ $Cd-Cl_I \equiv 2,64 \text{ \AA} (4x)$ $Cd-Cl_{II} \equiv 2,51 \text{ \AA} (2x)$	Rö-EK-Untersuchung [119] Gitterkonstanten identisch mit Pulveraufnahmen von Seifert
Cs_2CrCl_4	$a = 5,218 \text{ \AA}$ $c/a = 3,15$ $c = 16,435 \text{ \AA}$ $Cr-Cl_I \equiv 2,609 \text{ \AA} (4x)$ $Cr-Cl_{II} \equiv 2,399 \text{ \AA} (2x)$ $a = 5,213 \text{ \AA}$ $c = 16,460 \text{ \AA}$	Aus Neutronenbeugungsaufnahmen an Pulvern 294 K [2] Rö-Pulveraufnahmen [120]
Rb_2CrCl_4	$a = 5,14_3 \text{ \AA}$ $c/a = 3,06$ $c = 15,73_0 \text{ \AA}$	Rö-Pulveraufnahmen [120]
K_2CrCl_4	orthorhombisch verzerrter K_2NiF_6 -Typ $a = 7,13 \text{ \AA}$ $b = 7,34 \text{ \AA}$ $c = 14,97 \text{ \AA}$	Nach T.S. Cameron sollen geweitete $CrCl_6$ -Oktaeder [121] vorliegen

Im Falle des $\alpha-Cs_2CdCl_4$ ist auf Grund der Rö-Einkristallstrukturanalyse eine tetragonale Stauchung in [001]-

Richtung eindeutig nachgewiesen worden (Tabelle 41), während im Cs_2CrCl_4 auf Grund von Neutronenbeugungen an Pulvern tetragonal gestauchte CrCl_6 -Oktaeder gefunden wurden (Tabelle 41). Dieses Ergebnis verwundert, da im K_2CuF_4 in antiferrodistortiver Ordnung gekoppelte CuF_6 -Oktaeder vorliegen [122], die eine tetragonale Weitung der Einzeloktaeder bedingen [123]:



In $[001]$ -Richtung befinden sich nur kurze Achsen (durch Zwang des Wirtsgitters bedingt), während in der (001) -Ebene abwechselnd kurze und lange Cu-F-Abstände angeordnet sind.

Der Einbau des Cr^{2+} in das $\alpha\text{-Cs}_2\text{CdCl}_4$ -Wirtsgitter wurde röntgenographisch überprüft und war bis zu $x < 0,3$ möglich, während größere Cr-III-Dotierungen mehrphasige Diffraktogramme lieferten. Ein zusätzliches Kriterium für den Einbau der Cr^{2+} -Ionen in das Cs_2CdCl_4 -Gitter liefern die LF-Spektren (Abb. 92), da die relativen Intensitäten zweier $5 \rightarrow 3$ -Übergänge mit zunehmender Cr^{2+} -Konzentration anwachsen.

Der Einbau von Cd^{2+} in das Cs_2CrCl_4 -Gitter wurde nicht

genauer untersucht, da das Interesse nur an Cr^{2+} -dotierten Cs_2CdCl_4 -Verbindungen für LF-spektroskopische Untersuchungen bestand.

Tabelle 42: Gitterkonstanten der $\text{A}_2\text{Me}^{\text{II}}\text{Cl}_4$ -Verbindungen

Verbindung	a/Å	c/Å	c/a
Rb_2CrCl_4	5,13	15,73	3,07
Cs_2CrCl_4	5,20 ₄	16,47	3,16
$\text{Cs}_2\text{Cr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Cl}_4$			
$x = 0,3$	5,24	16,78	3,20
$x = 0,25$	5,24	16,79 ₅	3,20
$x = 0,2$	5,24 ₅	16,82	3,20 ₅
$x = 0,15$	5,25	16,83	3,20 ₅
$x = 0,1$	5,25	16,86	3,21
$x = 0,05$	5,25	16,87	3,21
$x = 0,01$	5,25	16,87	3,21
$\alpha\text{-Cs}_2\text{CdCl}_4$	5,26	16,88	3,21

3.2.2. $\text{A}^{\text{I}}\text{Me}^{\text{II}}\text{Cl}_3$ -Verbindungen

Das CsCrCl_3 kristallisiert nach Einkristallstrukturuntersuchungen von Mc Pherson et al. [124] in einer Variante des hexagonalen CsNiCl_3 -Gitters (Abb. 87).

Die CrCl_6 -Oktaeder sind miteinander flächenverknüpft und bilden voneinander isolierte Säulen in [001]-Richtung aus, während die Alkali-Ionen zwischen diesen Säulen eingelagert sind. Die Punktlage der Cr^{2+} -Ionen hat sich gegenüber dem hexagonalen CsNiCl_3 -Typ von D_{3d} nach C_{3v} erniedrigt, so daß jeweils drei lange (2,618 Å) und drei kurze (2,419 Å) Cr-Cl-Abstände gefunden wurden. Weitere Strukturdaten des CsCrCl_3 können Tabelle 43 entnommen werden.

Das CsCdCl_3 kristallisiert nach einer Strukturuntersuchung

von Siegel et al. [119] im hexagonalen BaTiO_3 -Gitter von Evans [34]. Eine Strukturbestimmung von Mc Pherson et al. [125] lieferte ebenfalls den BaTiO_3 -Typ, doch sind die Angaben der Gitterparameter vollständiger und genauer. Die Struktur enthält flächenverknüpfte Cd_2Cl_2 -Doppeloktaeder, die in $[001]$ -Richtung über Einzeloktaeder miteinander verknüpft sind (Abb. 88).

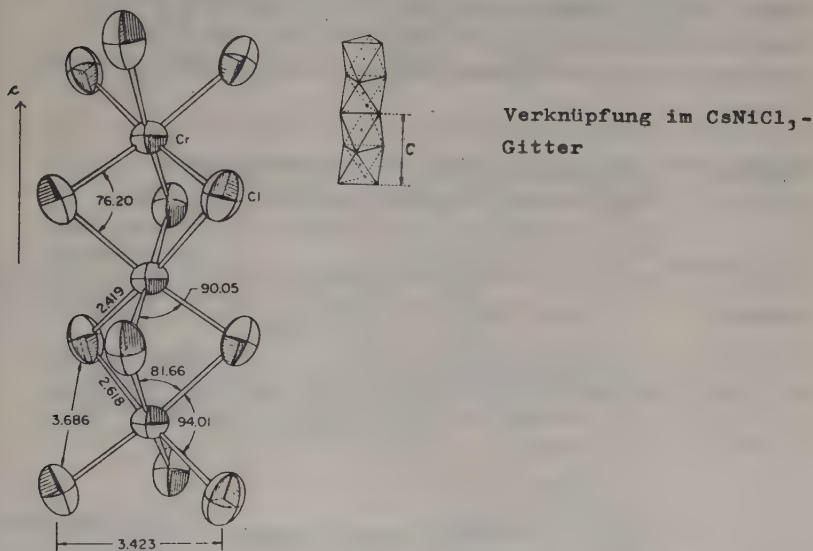


Abb.87: Verknüpfungsverhältnisse der CrCl_6 -Oktaeder im CsCrCl_3 ,

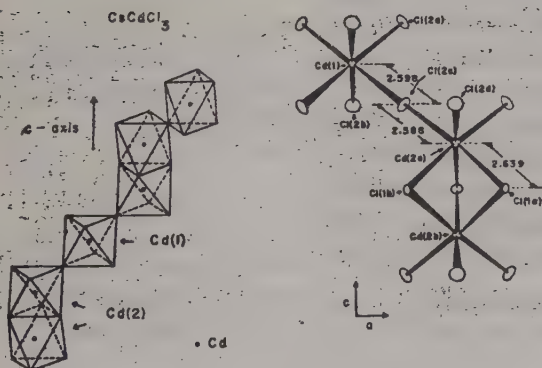


Abb.88: Struktur des CsCdCl_3 -Gitters

Die flächenverknüpften Cd-Oktaeder befinden sich auf C_{3v} -Punktlagen, die eckenverknüpften Einzeloktaeder hingegen besitzen D_{3d} -Symmetrie. Die Verknüpfungsverhältnisse der unterschiedlichen Cd-Atome sind in Abb. 88 dargestellt, während die Strukturdaten Tabelle 43 zu entnehmen sind. Ein Einbau von Cr^{2+} -Ionen in das $CsCdCl_3$ -Wirtsgitter konnte röntgenographisch bis etwa 15% nachgewiesen werden, wobei jedoch keine Aussage über die Verteilung des Cr^{2+} auf die beiden Gitterplätze möglich ist. Die Gitterkonstanten der Mischkristallreihe befinden sich ebenfalls in Tabelle 43.

Tabelle 43: Gitterkonstanten und Gitterparameter von $CsCrCl_3$, $CsCdCl_3$, und $CsCr_xCd_{1-x}Cl_3$

Verbindung	Gitterparameter	Bemerkungen
$CsCrCl_3$	$a = 7,256 \text{ \AA}$ $c/a = 0,86$ $c = 6,224 \text{ \AA}$	[124]
	$Cr-Cl_I \equiv 2,419 \text{ \AA} \quad (3x)$	Einkristallstrukturbestimmung
	$Cr-Cl_{II} \equiv 2,618 \text{ \AA} \quad (3x)$	
	$Cr-Cr \equiv 3,112 \text{ \AA}$	
	$Cr-Cl-Cr \nless 76^\circ$	
	$a = 7,249 \text{ \AA}$ $c/a = 0,859$ $c = 6,228 \text{ \AA}$	Pulveraufnahmen [120]
$CsCdCl_3$	$a = 7,24 \text{ \AA}$ $c/a = 0,86$ $c = 6,21 \text{ \AA}$	Eigene Pulvermessung
	$a = 7,403 \text{ \AA}$ $c/a = 2,49$ $c = 18,406 \text{ \AA}$	[125]
	$Cd_1-Cl_{II} \equiv 2,598 \text{ \AA} \quad (6x)$	Einkristallstruktur
	$Cd_2-Cl_{II} \equiv 2,588 \text{ \AA} \quad (3x)$	
	$Cd_2-Cl_I \equiv 2,639 \text{ \AA} \quad (3x)$	
	$Cd_2-Cd_2 \equiv 3,31 \text{ \AA}$	
	$Cd_2-Cd_1-Cd_1 \nless 178^\circ$	
	$Cd_2-Cl_2-Cd_2 \nless 78^\circ$	
	$a = 7,42 \text{ \AA}$ $c/a = 2,5$ $c = 18,44 \text{ \AA}$	Eigene Pulvermessung

Verbindung	Gitterparameter			Bemerkungen
	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	c/a	
$\text{CsCr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Cl}_3$				
$x = 0,15$	7,40 ₀	18,35	2,48	Eigene Pulver- messung
$x = 0,10$	7,39 ₅	18,39 ₅	2,48	
$x = 0,05$	7,40 ₅	18,40 ₀	2,48	
$x = 0,03$	7,41 ₀	18,42	2,49	
$x = 0,01$	7,41 ₅	18,43 ₅	2,49	

Die Verbindung RbCrCl_3 wurde ebenfalls röntgenographisch vermessen und zeigt ein dem CsCrCl_3 sehr ähnliches Reflexbild, jedoch ist bisher keine Indizierung möglich gewesen (vergleiche auch Untersuchung von Seifert [120]).

3.2.3. Orthorhombischer $(\text{NH}_4)_2\text{CdCl}_6$ -Typ

Von besonderem Interesse ist der Einbau des Cr^{2+} -Ions in das KCdCl_3 -Gitter, das im orthorhombischen $(\text{NH}_4)_2\text{CdCl}_6$ -Typ kristallisiert [126] (Abb. 89).

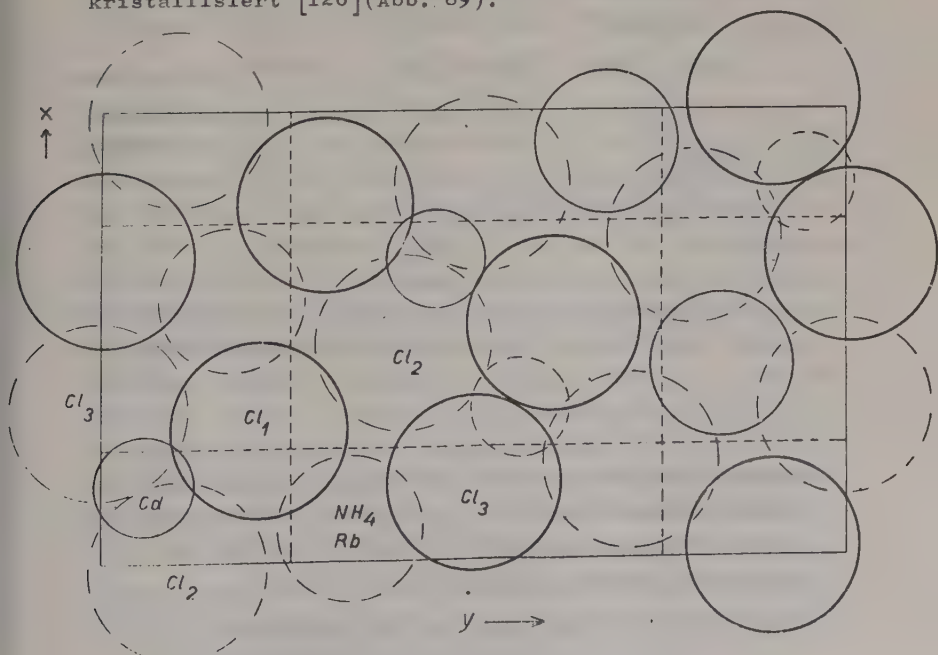


Abb. 89: Struktur des $(\text{NH}_4)_2\text{CdCl}_6$ -Gitters

Dieses Gitter enthält nur kantenverknüpfte CdCl_6 -Oktaeder, die als Doppelband in c-Richtung angeordnet sind. Die Einzeloktaeder sind erheblich verzerrt, wobei die kurze Cd-Cl-Bindung isoliert ist ($2,49 \text{ \AA}$). Der Einbau der Cr^{2+} -Ionen in das KCdCl_3 -Gitter wurde röntgenographisch bis $x \approx 0,25$ untersucht. Die Gitterkonstanten und Strukturdaten der Verbindungen sind in Tabelle 44 zusammengestellt.

Tabelle 44: Gitterparameter des KCdCl_3 und der Mischkristallreihe $\text{KCr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Cl}_3$

Verbindung	Gitterparameter			Bemerkungen
KCdCl ₃	a = 14,56 Å; b = 8,78 Å c = 3,99 Å Cd-Cl ₁ ≡ 2,49 Å (1x) Cd-Cl ₂ ≡ 2,64 Å (2x) Cd-Cl ₃ ≡ 2,67 Å (3x) a = 14,58 Å; b = 8,79 Å c = 3,99 Å			Einkristallstruktur [126] Eigene Messung
KCr _x Cd _{1-x} Cl ₃	a/Å	b/Å	c/Å	Eigene Werte auf Grund von Pulveraufnahmen
x = 0,25	14,51	8,77	3,99	
x = 0,15	14,52	8,79	3,99	
x = 0,05	14,58	8,79	3,99	
x = 0,02				
x = 0,01				

Das Pulver-Diffraktogramm des KCrCl_3 konnte nicht indiziert werden, so daß keine Strukturdaten zugänglich sind.

3.2.4. CrCl_2

Die Einkristallstrukturanalyse des CrCl_2 $[127]$ ergab tetragonal geweitete CrCl_6 -Oktaeder, deren Verknüpfung in Abb. 90 dargestellt ist.

Die Autoren finden folgende Cr-Cl-Abstände:

$$\begin{aligned} \text{Cr-Cl}_1 &\equiv 2,40 \text{ \AA} (4x) \quad \text{und} \\ \text{Cr-Cl}_2 &\equiv 2,91 \text{ \AA} (2x). \end{aligned}$$

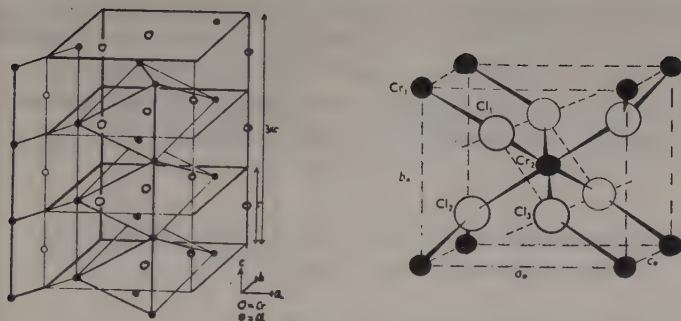


Abb.90: Struktur des wasserfreien CrCl_2

3. LF-spektroskopische Untersuchungen

3.1. Theoretische Grundlagen

Die Auswertung des Funkspektrums des gasförmigen Cr^{2+} -Ions [77] mit den theoretischen Energiegleichungen von Condon und Shortley [128] liefert die Parameter

$$B_0 = 800\text{cm}^{-1}, C_0 = 3520\text{cm}^{-1} \text{ und } C/B \approx 4,4$$

Mit diesen Werten ergibt sich die in Tabelle 45 angegebene Anpassung der beobachteten Triplet-Terme, wenn der ^5D -Term als energetischer Nullpunkt angenommen wird. Bei der Ermittlung des B_0 -Wertes sowie des C/B -Verhältnisses wurde berücksichtigt, daß die in den LF-Spektren beobachteten $5 \rightarrow 3$ -Übergänge aus dem ^3H - und ^3aF -Term hervorgehen und sie deshalb am besten angepaßt sein sollten (siehe Tabelle 45).

Die oktaedrische Ligandenfeldumgebung des Cr^{2+} -Ions wird durch den Jahn-Teller-Effekt im einfachsten Falle tetragonal verzerrt, so daß sowohl gestauchte als auch geweitete CrX_6 -Polyeder möglich sind. Die Termschemata und LF-Übergänge des Quintett-Quintett-Bereiches für beide Möglichkeiten sind in Abb.76a und b dargestellt.

Die Anpassung der Quintett-Triplett-Übergänge mit den Δ -, $4\delta_1$ - und $3\delta_2$ -Werten des Quintett-Quintett-Bereiches,

sowie einem C/B-Verhältnis von 4,4 liefert den B-Wert des komplexierten Cr^{2+} -Ions. In Abb. 77 ist die qualitative Termfolge des Triplett-Bereiches für eine tetragonale Weitung ($\delta_1, \delta_2 > 0$) angegeben. Die quantitative Rechnung wurde mit den d^4 -Energimatrizen von Perumareddi durchgeführt.

Tabelle 45: Anpassung der beobachteten Triplett-Energien des gasförmigen Cr^{2+} -Ions

Term	beob. Energie cm^{-1}	ber. Energie cm^{-1}	Abwei- chung cm^{-1}	Theoretische Energiegleichungen
^5D	0	0	-	0
^3H	17450	17300	-150	$4 B + 4 C$
^3aP	17250	18000	+750	$16 B + 5,5 C$ $- 1/2 \sqrt{912 B^2 - 24 BC + 9 C^2}$
^3aF	18550	18200	-350	$16 B + 5,5 C$ $- 1/2 \sqrt{612 B^2 + 36 BC + 9 C^2}$
^3G	20900	21600	+700	$9 B + 4 C$
^3D	25650	26900	+1250	$16 B + 4 C$

3.3.2. Auswertung der LF-Spektren

Oktaedrische Chloro-Komplexe

Die LF-Spektren der oktaedrischen Cr-II-Chloride sind in den Abb. 91 bis 97 dargestellt. Zwischen 4000 und 13000cm^{-1} werden die drei Quintett-Übergänge des Cr^{2+} -Ions in Chloro-Umgebung beobachtet. Eine Auflösung aller drei Banden wurde jedoch nur im Falle des Rb_2CrCl_6 und Cs_2CrCl_6 bei 4 K beobachtet, während bei den $\text{A}^{\text{I}}\text{CrCl}_3$ -Verbindungen ($\text{A}^{\text{I}} = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}$) sowie den Mischkristallreihen $\text{Cs}_2\text{Cr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Cl}_6$, $\text{CsCr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Cl}_6$ und $\text{KCr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Cl}_6$, die zweite Bande zum Teil nur als Schulter sichtbar ist (4 K-Messungen). Besonders interessant ist das Verhalten der zwei $5 \rightarrow 3$ -Übergänge bei 15800 ± 100 bzw. $18600 \pm 100\text{cm}^{-1}$. Im Falle der

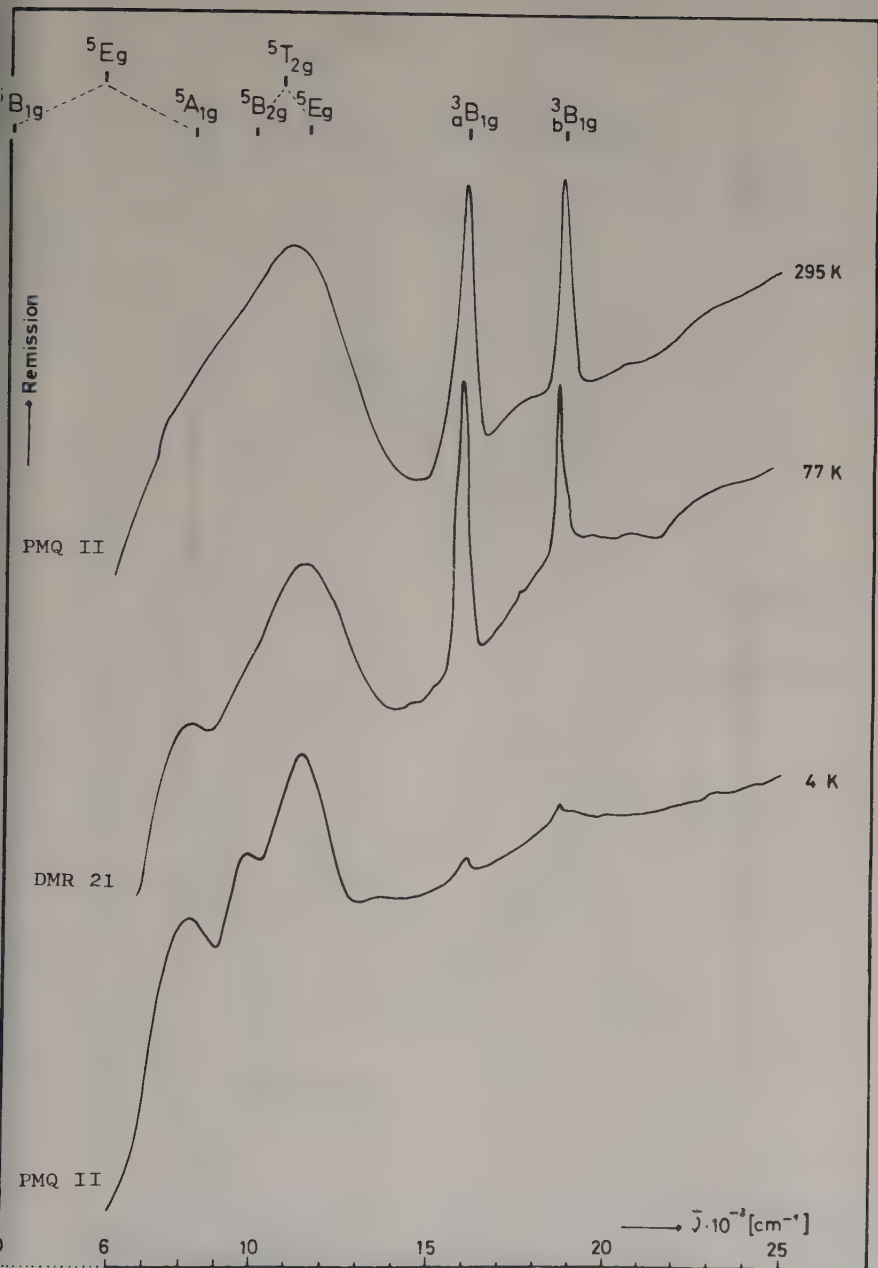
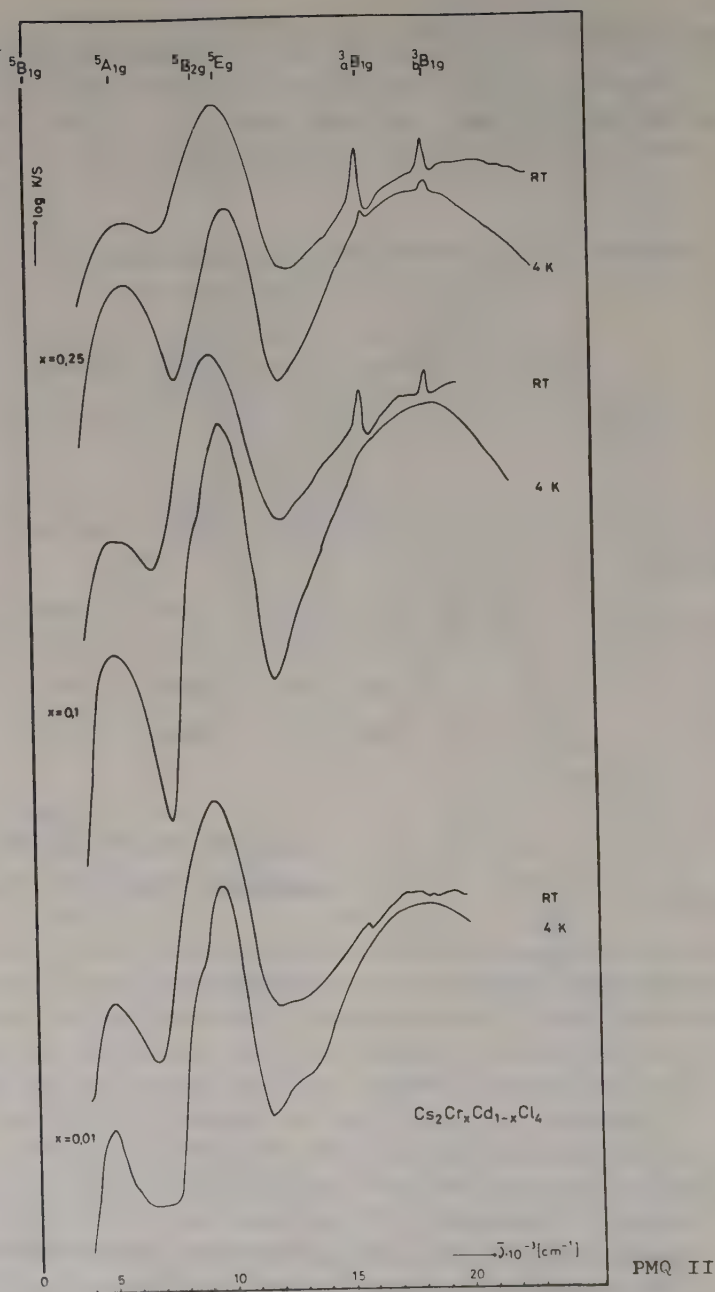


Abb.91: Remissionsspektren des Cs_2CrCl_4



Abl. 92: Remissionsspektren der $\text{Cs}_2\text{Cr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Cl}_4$ -Mischkristallreihe

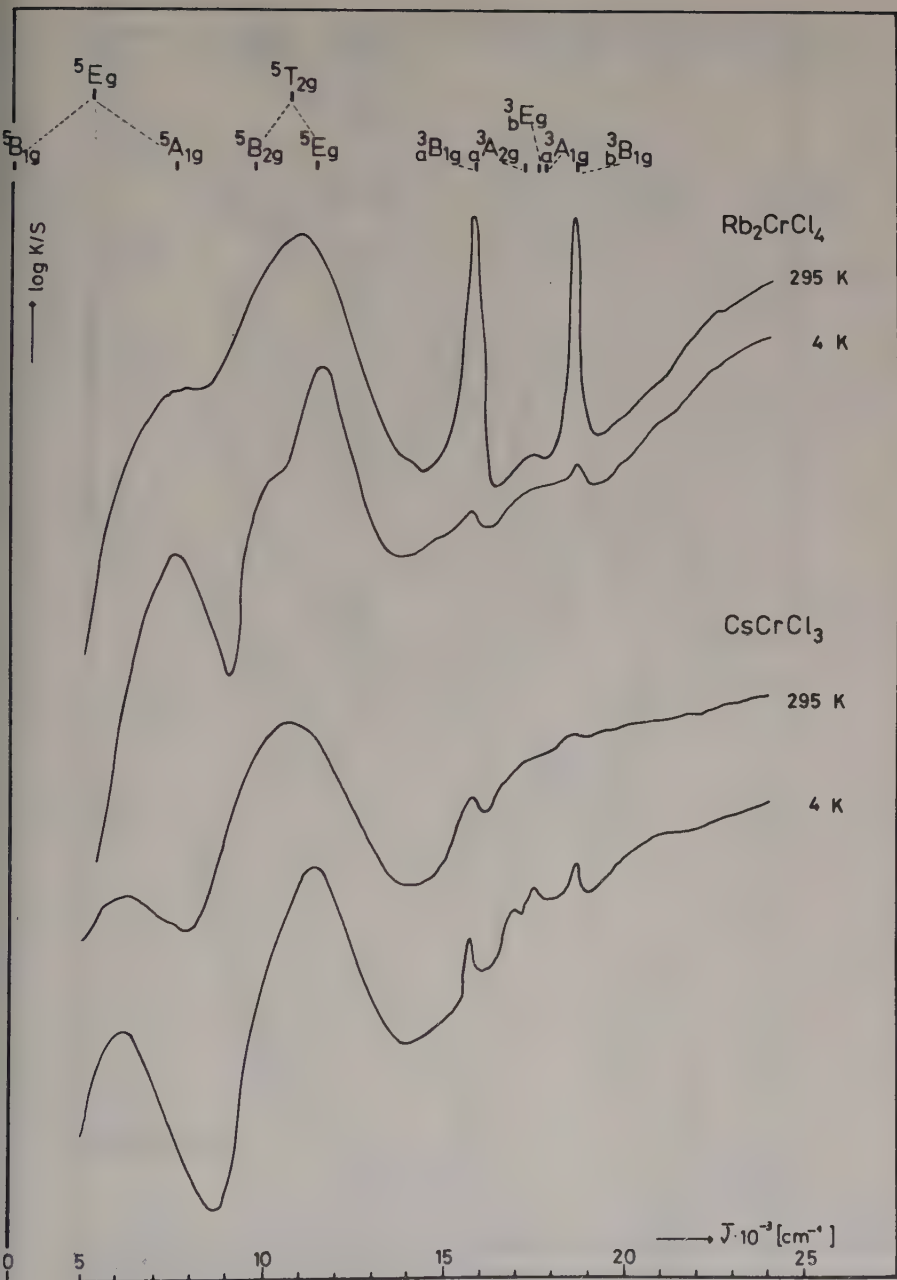


Abb. 93: Remissionsspektren von Rb_2CrCl_4 und CsCrCl_3 , PMQ II

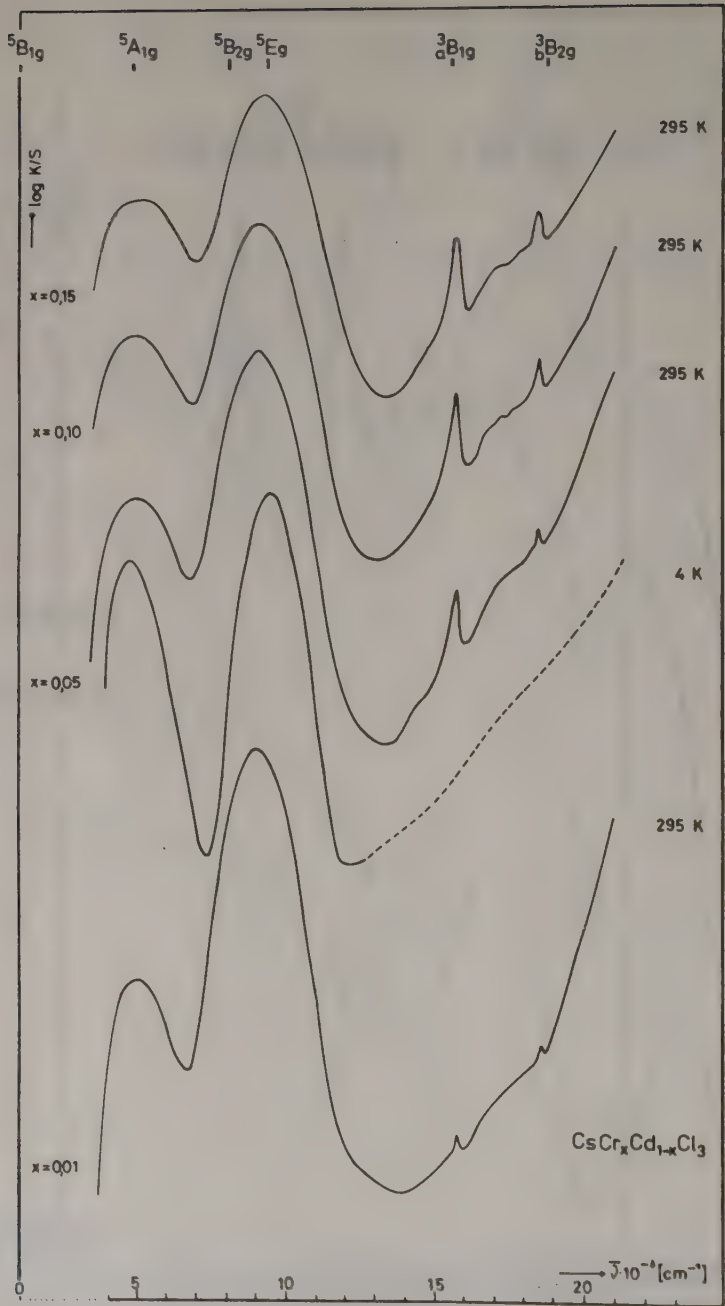


Abb. 94: Remissionsspektren der $\text{CsCr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Cl}_3$ -

Mischkristallreihe PMQ II

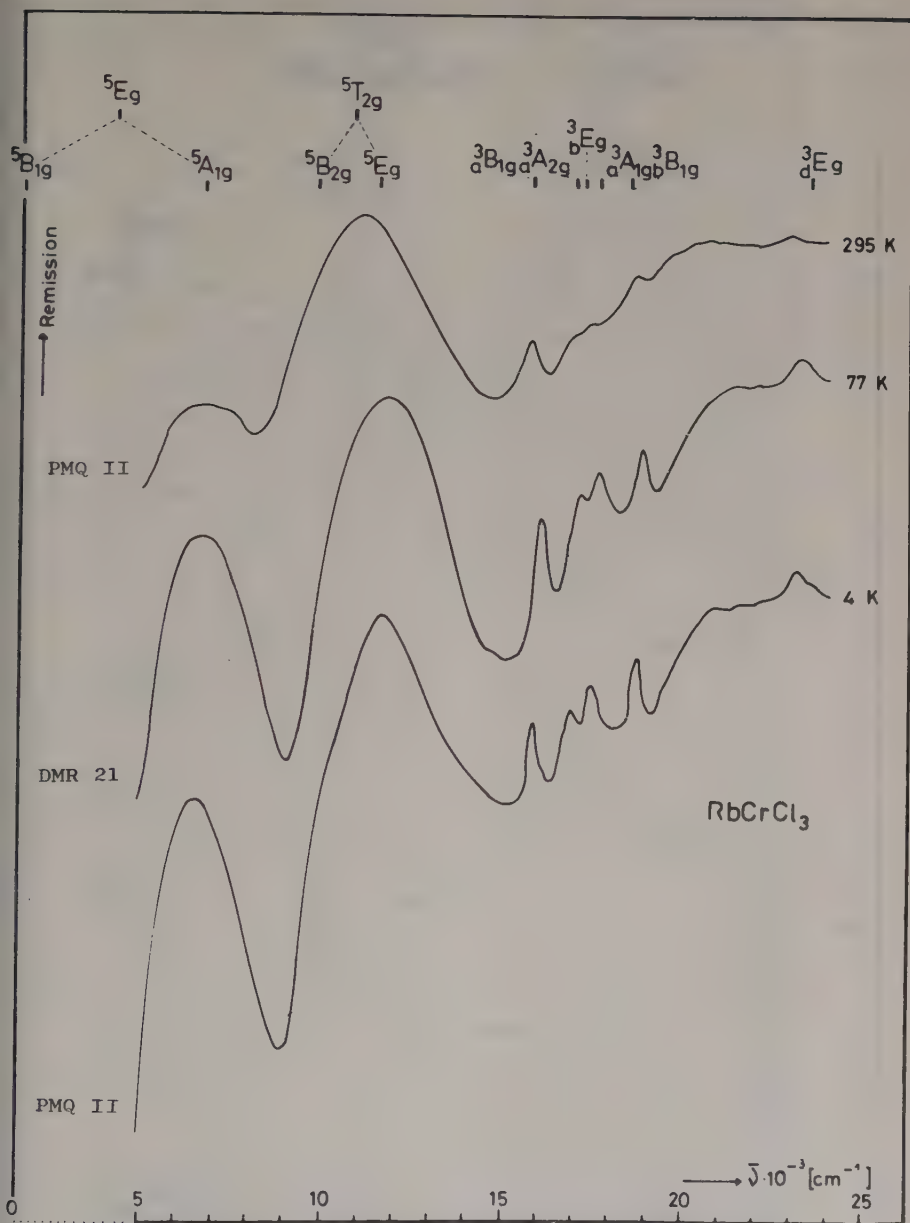


Abb.95: Remissionsspektren von $RbCrCl_3$

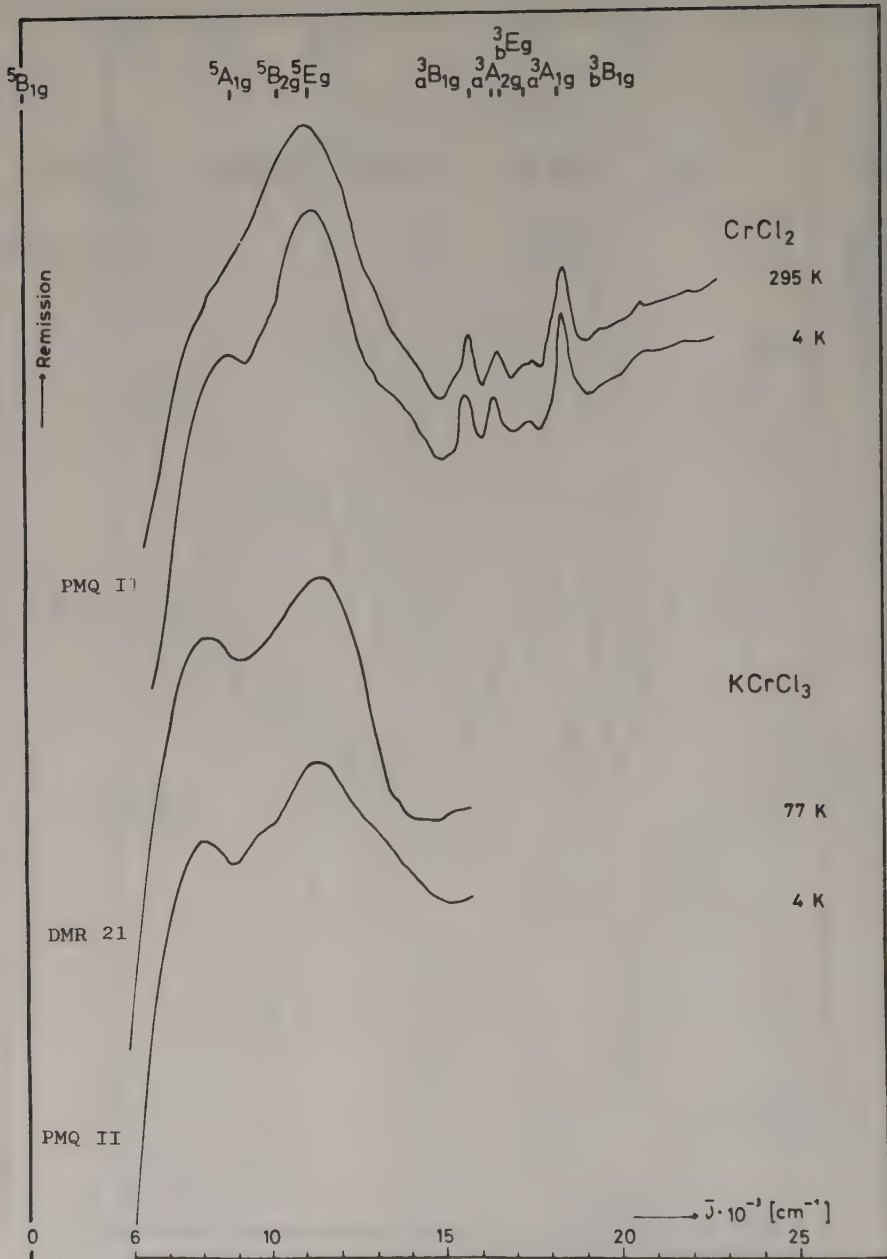


Abb.96: Remissionsspektren von $CrCl_2$ und $KCrCl_3$

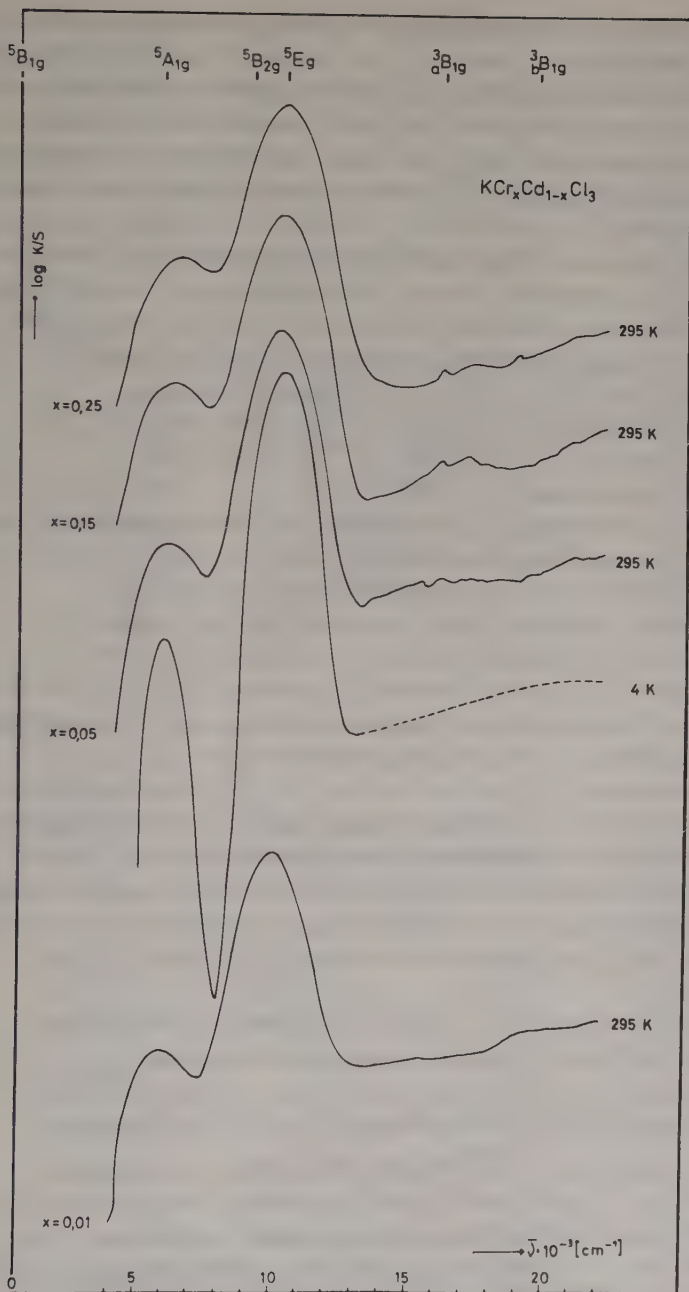


Abb. 97: Remissionsspektren der $\text{KCr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Cl}_3$ -
Mischkristallreihe PMQ II

eckenverknüpften Verbindungen Rb_2CrCl_4 und Cs_2CrCl_4 sind diese Banden bei RT und 77 K sehr intensiv und schmal, verlieren jedoch bei 4 K fast ihre gesamte Intensität. Die Intensität der beiden 3-Terme innerhalb der Mischkristallreihe $\text{Cs}_2\text{Cr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Cl}_4$ nimmt sowohl mit fallender Temperatur (4 K, RT) als auch mit der Cr^{2+} -Konzentration ab (Abb. 92).

Bei den flächenverknüpften $\text{A}^{\text{I}}\text{CrCl}_3$ -Komplexen ($\text{A}^{\text{I}} = \text{Cs}, \text{Rb}$) sind die Intensitäten dieser beiden Banden im Vergleich zu den A_2CrCl_4 -Verbindungen wesentlich geringer, aber nicht merklich temperaturabhängig. Die LF-Spektren der Mischkristallreihe $\text{KCr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Cl}_3$ mit kantenverknüpften $\text{Me}^{\text{II}}\text{Cl}_6$ -Oktaedern zeigen selbst bei recht hohen Cr^{2+} -Konzentrationen (15% und 25% Cr^{2+}) nur äußerst intensitätsschwache $5 \rightarrow 3$ -Übergänge.

Bevor die Bandenlagen, Zuordnungen und LF-Parameter aller Cr-II-Chloride angegeben werden, soll noch einmal festgestellt werden, daß zur Auswertung der LF-Spektren tetragonal geweitete CrCl_6 -Oktaeder zugrunde gelegt werden. In der Tabelle 46 sind die Bandenlagen und Zuordnungen aller beobachteten Übergänge der Cr-II-Chloride sowie Cd-II/Cr-II-Mischkristalle zusammengestellt, während die LF-Parameter 46_1 , 36_2 , Δ und B der Tabelle 47 zu entnehmen sind.

In der Literatur existieren bisher zahlreiche Arbeiten, die sich mit LF-spektroskopischen Untersuchungen an Cr-II-Chloriden befassen. Viele dieser LF-Messungen wurden nur bis herab zu 77 K durchgeführt, so daß die $5\text{B}_{1g} \rightarrow 5\text{B}_{2g}, 5\text{E}_g$ -Banden oftmals nicht aufgelöst werden konnten.

Das CrCl_2 (wasserfrei) wurde als Pulver bei 77 K vermessen [129] und folgende Bandenlagen erhalten: 8750cm^{-1} , 12000cm^{-1} , 16300 (w), 17500 (w) und 1900 (w). Eine Angabe der LF-Parameter Δ , 46_1 , 36_2 und B fehlt.

Die Verbindungen $\text{A}_2^{\text{I}}\text{CrCl}_4$ ($\text{A}^{\text{I}} = \text{K}, \text{NH}_4, \text{Rb}, \text{Cs}$) und $\text{A}^{\text{I}}\text{CrCl}_3$ ($\text{A}^{\text{I}} = \text{Cs}$) wurden von Larkworthy, Trigg et al. [130] bei RT und 90 K vermessen. Die Autoren deuten die intensiven und schmalen Banden der A_2CrCl_4 -Komplexe bei 15900cm^{-1} und 18700cm^{-1} als spin-verbotene Über-

gänge. Eine genaue Auswertung der Spektren wurde nicht durchgeführt.

Orientierte Einkristalle des CsCrCl_4 wurden von Kistenmacher und Mc Pherson [124] bei 77 K vermessen. Die Autoren interpretieren, ihrer Röntgen-Struktur entsprechend, das LF-Spektrum mit den Energiegleichungen für oktaedrische Symmetrie, wobei eine vorhandene trigonale Komponente vernachlässigt wurde (Tabelle 43).

Zuordnung	beob. Term- lage/ cm^{-1}	
$^3\text{aT}_1$	6500	Diese Bandenlagen wurden mit den LF-Parametern $\Delta = 11450\text{cm}^{-1}$, $B = 735\text{cm}^{-1}$ und $C/B = 4,14$ angepaßt.
$^5\text{T}_2$	11450	
^3aE	15900	
$^3\text{bT}_1$	16900	
$^3\text{T}_2$	17500	
$^3\text{A}_1$	18700	

Die EK-Absorptionsmessung am K_2CrCl_4 bei RT und 4 K von P. Day [131] bestätigt die Ergebnisse der eigenen Remissionsmessungen (RT, 77 K, 4 K) an den A_2CrCl_4 -Verbindungen. Nach einer Strukturuntersuchung von T.S. Cameron [121] liegen im K_2CrCl_4 geweitete CrCl_6 -Oktaeder vor, so daß die beobachteten Banden wie folgt zugeordnet werden konnten:

8350 cm^{-1}	$^5\text{B}_{1g} \longrightarrow ^5\text{A}_{1g}$
10250 cm^{-1}	$\longrightarrow ^5\text{B}_{2g}$
11850 cm^{-1}	$\longrightarrow ^5\text{E}_g$
15900 cm^{-1}	$\longrightarrow ^3\text{aB}_{1g}$ (aus ^3H)
18700 cm^{-1}	$\longrightarrow ^3\text{bB}_{1g}$ (aus ^3aF)

Bei 4 K verlieren die beiden 3 -Terme des K_2CrCl_4 ebenfalls die gesamte Intensität.

Tabelle 46: Bandenlagen und Zuordnungen der Übergänge von Cr-II-Chloriden und Cr-II/Cd-II-Mischkristallen

Verbindung	Bandenlage/cm ⁻¹		und Zuordnung						
	⁵ A _{1g}	⁵ B _{2g}	⁵ E _g	³ A _{1g}	³ B _{A2g}	³ B _{Eg}	³ A _{1g}	³ B _{B1g}	³ A _{B2g}
Cs ₂ CrCl ₄ (RT)	7300 (sh)	-	11000 (br.)	15800 (sehr int.)	-	-	-	18700 (sehr int.)	-
	(77 K)	8400	10000 (sh)	16000 (sehr int.)	-	-	-	18800 (sehr int.)	-
	(4 K)	8300	9900	11300	-	-	-	18700 (ger. int.)	-
Cs ₂ Cr _x Cd _{1-x} Cl ₄									
x = 0,3 (RT)	~6500 (sh)	-	9900	15700	-	-	-	18600	-
x = 0,25 (RT)	~6000	-	9800	15800	-	-	-	18600	-
(4 K)	6000	-	10300	15900	-	-	-	18600	-
x = 0,2 (RT)	~5500	-	9700	15800	-	-	-	18600	-
(4 K)	5600	~8700 (sh)	10100	-	-	-	-	-	-
x = 0,15 (RT)	~5500	-	9600	15800	-	-	-	18600	-
x = 0,1 (RT)	~5500	-	9500	15800	-	-	-	18600	-
(4 K)	5300	~8700 (sh)	9900	-	-	-	-	-	-

Verbindung	Bandenlage/cm ⁻¹		und Zuordnung		³ a _{2g}		³ a _{1g}	³ b _{1g}	³ a _{2g}
	⁵ A _{1g}	⁵ B _{2g}	⁵ E _g	³ A _{1g}	³ B _{2g}	³ E _g	³ A _{1g}	³ B _{1g}	³ A _{2g}
Cs ₂ Cr _x Cd _{1-x} Cl ₄									
x = 0,05 (RT)	~5300	-	9500	15700	-	-	-	18600	-
(4 K)	5100	8800 (sh)	9800	-	-	-	-	-	-
x = 0,01 (RT)	5100	-	9400	15800	-	-	-	18600	-
(4 K)	5000	~8600 (sh)	9700	-	-	-	-	-	-
Rb ₂ CrCl ₄ (RT)	7500 (sh)	-	11000 (br.)	15700	-	-	17400	18600	-
(4 K)	7500	10200 (sh)	11500	15900	-	-	-	18600	-
CsCrCl ₃ (RT)	~6200 (br.)	~10000 (sh)	10800	15800	-	-	-	18700	-
(4 K)	6100	~9700 (sh)	11400	15700	16900		17400	18700	-
CsCr _x Cd _{1-x} Cl ₃									
x = 0,15 (RT)	~5000	-	9400	15700	-	-	17400	18500	-
x = 0,1 (RT)	~5000	-	9200	15700	16900		17300	18500	-
x = 0,05 (RT)	~5000	-	9100	15800	-	-	-	18500	-
(4 K)	4800	~8500 (sh)	9500		nicht vermessen				
x = 0,01 (RT)	~5000	~8100 (sh)	9100	15800	-	-	-	18600	-

Verbindung	Bandenlage/cm ⁻¹ $5A_{1g}$	$5B_{2g}$	und Zuordnung $5E_g$	$3aB_{1g}$	$3bA_{2g}$	$3bE_g$	$3aA_{1g}$	$3bB_{1g}$	$3aB_{2g}$ $3dE_g$
RbCrCl ₃ (RT)	~6600 (br.)	-	11000 (br.)	15700	16900		17400	18600	-
(77 K)	6600	-	11600	16000	17100		17600	18800	23300
(4 K)	6600	~10000 (sh)	11600	15800	16900		17400	18700	23200
KCrCl ₃ (RT)	~8000 (sh)	-	11300						
(77 K)	8400	~10000 (sh)	11600	nicht vermessen					
(4 K)	8200	~10000 (sh)	11500						
KCr _x Cd _{1-x} Cl ₃ x = 0,25 (RT)	~6300	-	10100	15800 (s,ger. Int.)	-	-	-	18700 (s,ger. Int.)	-
x = 0,15 (RT)	6100	-	10000	keine beobachtbare Intensität					
x = 0,05 (RT)	6000	-	9900						
(4 K)	5900	~9300 (sh)	10200						
x = 0,01 (RT)	~6000	-	9900						
CrCl ₃ (RT)	~8500 (sh)	-	11100	15900	16700		17700	18600	-
(4 K)	9000	-	11400	15900	16700		17700	18600	-

Tabelle 47: LF-Parameter der Cr-II-Chloride

Verbindung	$4\delta_1 / \text{cm}^{-1}$	$3\delta_2 / \text{cm}^{-1}$	Δ / cm^{-1}	B / cm^{-1}	Bemerkungen
Cs_2CrCl_4	8300	1500	6700	660	Auswertung des ^4K -Spektrums, K_2NiF_6 -Gitter (Eckenverknüpfung)
$\text{Cs}_2\text{Cr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Cl}_4$					
$x = 0,25$	6000	-	6800		
$x = 0,2$	5600	~ 1400	6800		Auswertung der ^4K -Spektren
$x = 0,1$	5300	~ 1200	6800	660	
$x' = 0,05$	5100	~ 1000	6800		
$x = 0,01$	5000	~ 1000	6800		Wirtsgitter hat K_2NiF_6 -Struktur
Rb_2CrCl_4	7500	~ 1300	7300	660	
CsCrCl_3	6100	~ 1700	7800	660	
$\text{CsCr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Cl}_3$					Auswertung des ^4K -Spektrums, K_2NiF_6 -Struktur
$x = 0,15$	5000	-	6300		
$x = 0,1$	5000	-	6300	660	
$x = 0,05$	4800	~ 1000	6300		Auswertung des ^4K -Spektrums
$x = 0,01$	5000	-	6300		
RbCrCl_3	6600	~ 1600	7800	660	
KCrCl_3	8200	1500	6900	-	Auswertung des ^4K -Spektrums, vermutlich Flächenverknüpfung
					Auswertung des ^4K -Spektrums, Struktur unbekannt

Verbindung	$4\delta_1 / \text{cm}^{-1}$	$3\delta_2 / \text{cm}^{-1}$	Δ / cm^{-1}	B / cm^{-1}	Bemerkungen
$\text{KCr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Cl}_3$					
$x = 0,25$	6300	-	6800	} nicht berechen- bar, da zu geringe Intensität der 5- $\rightarrow$ 3- Übergänge	} Auswertung des RT-Spektrums, Wirtsgitter hat orthorhombische (NH_4) CdCl_3 -Struktur, (Kantenverknüpfung); $3\delta_2 \approx 800-900 \text{ cm}^{-1}$ angenommen
$x = 0,15$	6100	-	-7000		
$x = 0,05$	5900	900	6800		
$x = 0,01$	6000	-	-7000		RT-Spektrum $3\delta_2 \approx 800-900 \text{ cm}^{-1}$ angenommen
CrCl_2	9000	1500	6400	660	Auswertung nach 4 K-Spektrum Gewertete CrCl_6 -Oktaeder

Die Anpassung der beobachteten Triplett-Terme mit den d^4 -Energimatrizen ist für einige Cr-II-Chloride in Abb. 98 dargestellt.

Die beiden Quintett-Triplett-Banden bei 15800 ± 100 und $18700 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$ können auf Grund der quantitativen Rechnung als Übergänge zu den ${}^3a_{1g}$ (3H)- und ${}^3b_{1g}$ (3a_F)-Termen gedeutet werden. Die Unempfindlichkeit dieser beiden Banden gegenüber einer Variation von Δ (Cs_2CrCl_4 : 6800 cm^{-1} ; ACrCl_3 : 7800 cm^{-1}) sowie den Verzerrungsparametern $4\delta_1$ und $3\delta_2$ (Cs_2CrCl_4 : 8400 und 1500 cm^{-1} ; ACrCl_3 : 6100 und 1700 cm^{-1}), und ihre sehr geringe Halbwertsbreite läßt sich nur mit einer Δ -Unabhängigkeit und einer geringen δ_1 -, δ_2 -Abhängigkeit der entsprechenden Energiegleichungen erklären (siehe 5×5 -Matrix des ${}^5B_{1g}$ und Seite 169).

Die 77- und 4 K-Spektren der ACrCl_3 -Verbindungen zeigen bei 16900 und 17400 cm^{-1} zwei zusätzliche scharfe, schmale Banden (Abb. 95), die sich den Übergängen zu den ${}^3b_{2g}$ -, ${}^3b_{eg}$ - sowie ${}^3a_{1g}$ -Termen zuordnen lassen.

Die aus der Anpassung der beiden intensiven ${}^3a, b_{1g}$ -Terme ermittelten B-Werte können für alle Cr-II-Chloride mit 660 cm^{-1} angegeben werden.

Interessant ist wiederum das Intensitätsverhalten der beiden ${}^3a, b_{1g}$ -Terme in Abhängigkeit von der Temperatur und den Verknüpfungsverhältnissen. In den eckenverknüpften A_2CrCl_4 -Verbindungen verursachen vermutlich Cr^{2+} - Cr^{2+} -Wechselwirkungen über lineare Cr^{2+} -X- Cr^{2+} -Brücken bei RT und 77 K die ausgeprägten Intensitäten der beiden Quintett-Triplett-Übergänge, die jedoch bei 4 K, bedingt durch einen Ferromagnetismus, fast ihre gesamte Intensität verlieren (Ergebnisse von magnetischen Untersuchungen an diesen Verbindungen sind den Literaturstellen [130, 132, 133, 134] zu entnehmen).

Im Falle der $\text{ACr}^{\text{I}}\text{Cl}_3$ -Verbindungen sind die Intensitäten dieser Übergänge nur geringfügig von der Temperatur abhängig (RT und 4 K, Abb. 95), da durch die Flächenverknüpfung der CrCl_6 -Oktaeder bedingt, keine Wechselwirkungen der Cr^{2+} -Ionen über lineare Cr-X-Cr-Bindungen möglich sind.

Bemerkenswert ist das Intensitätsverhalten der ${}^3a, b_{1g}$ -Terme im kantenverknüpften KCdCl_3 -Gitter, da selbst bei

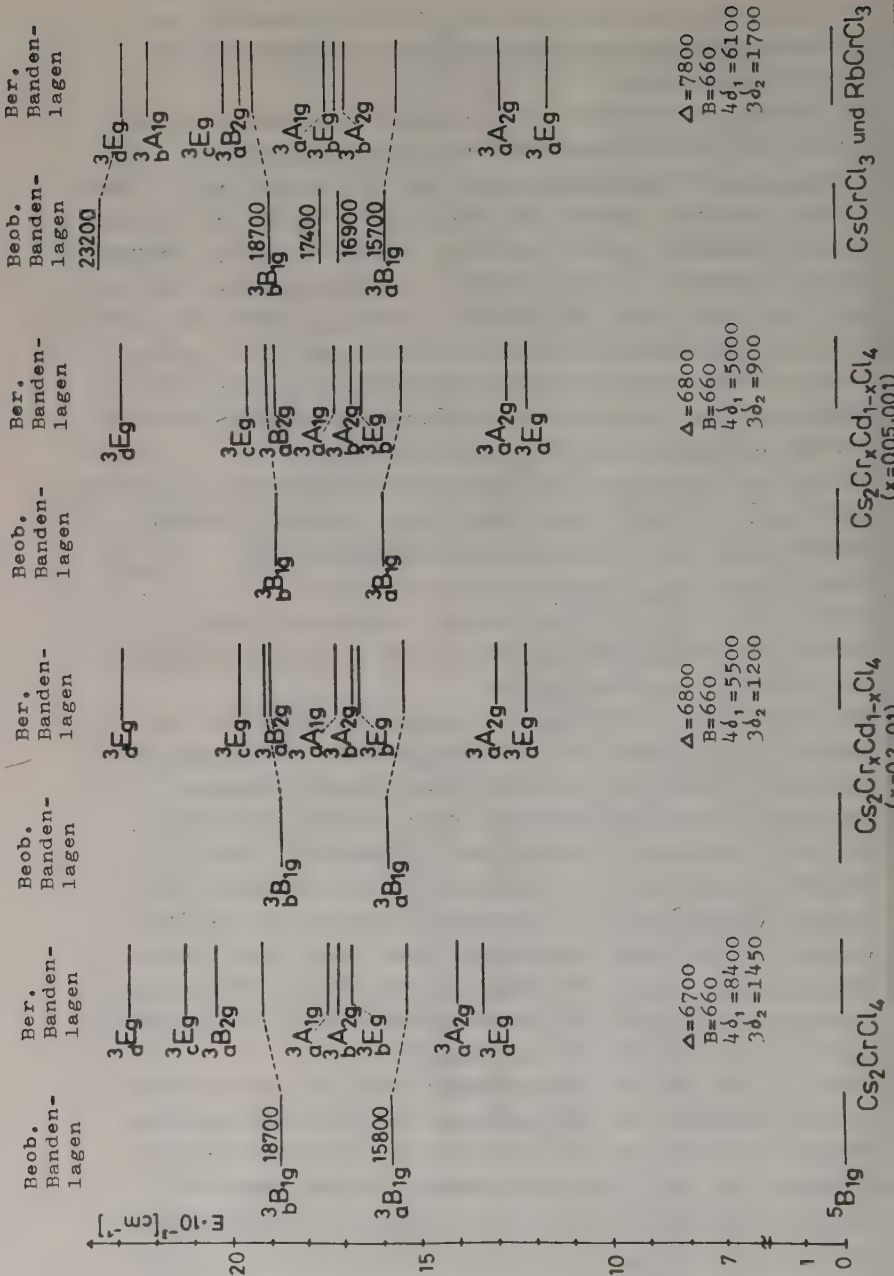


Abb. 98: Anpassung der beobachteten Bandenlagen (Quintett-Triplett-Bereich) einiger Cr-III-Chloride

hohen Cr^{2+} -Konzentrationen ($x = 0,25$) nur sehr schwache Quintett-Triplett-Übergänge beobachtet werden (Abb. 97).

Tetraedrische Cr-II-Verbindungen

LF-spektroskopische Untersuchungen an tetraedrischen Cr-II-Chloriden sind bisher noch nicht publiziert worden, da es präparativ sehr schwierig ist, Cr^{2+} -Ionen in einer tetraedrischen Koordination zu erhalten. Als geeignetes Wirtsgitter für die LF-Untersuchungen wurde das Cs_2ZnCl_4 ausgewählt, das im Cs_2CoCl_4 -Typ [135] kristallisiert und isolierte ZnCl_4 -Tetraeder enthält. In dieses Gitter konnte durch Tempern ($\sim 500^\circ\text{C}$, Vakuum) der binären, wasserfreien Chloride etwa 10% Cr^{2+} eingebaut werden. Röntgenographisch wurden neben den $\text{Cs}_2\text{Cr}_{0,1}\text{Zn}_{0,9}\text{Cl}_4$ -Reflexen auch die intensitätsstärksten Linien des Cs_2CrCl_4 festgestellt. Das LF-Spektrum (Abb. 99) zeigt bei RT nur einen Anstieg mit einem breiten Maximum bei etwa 11500cm^{-1} , während die Messung bei 4 K drei scharfe und relativ schmale Banden bei 5900cm^{-1} , 8600cm^{-1} sowie 11300cm^{-1} liefert. Das Termschema des tetraedrisch koordinierten Cr^{2+} -Ions in einer tetragonalen bzw. trigonalen Stauchung ist in Abb. 100 dargestellt.

Die im LF-Spektrum bei 5900cm^{-1} beobachtete Bande ist dem Übergang ${}^5\text{B}_2 \rightarrow {}^5\text{E}$ zuzuordnen, während die Bande bei 8600cm^{-1} entweder der ${}^5\text{A}_1$ (D_{2d} -Symmetrie)- oder der ${}^5\text{E}$ -Term (C_{3v} -Symmetrie) ist. Der Übergang ${}^5\text{B}_2 \rightarrow {}^5\text{B}_1$ (D_{2d}) ist jedoch symmetrieverboten und sollte nicht auftreten [136]. Die Bande bei 11300cm^{-1} ist dem oktaedrisch koordinierten Cr^{2+} im Cs_2CrCl_4 zuzuordnen, während der Bereich ab 1400cm^{-1} nicht näher untersucht wurde.

Die Ligandenfeldstärke Δ_t läßt sich nur abschätzen, da die Größe $4\delta_1$ aus dem LF-Spektrum nicht zugänglich ist. Aus der Beziehung $\Delta_t = (\text{III}) - 2\delta_1 - 2\delta_2$ erhält man mit $3\delta_2 = 5900\text{cm}^{-1}$ und $4\delta_1 \approx 2000\text{cm}^{-1}$ eine LF-Stärke von etwa 3500cm^{-1} , ein Wert erwarteter Größe.

Läge eine trigonale Verzerrung der CrCl_4 -Tetraeder vor, so wäre Δ_t durch $\Delta_t = (\text{III}) - 2\delta_2$ gegeben und man erhielte einen Δ -Wert von ca. 4500cm^{-1} .

Die Ligandenfeldstärke von 3500cm^{-1} (tetragonale Stauchung)

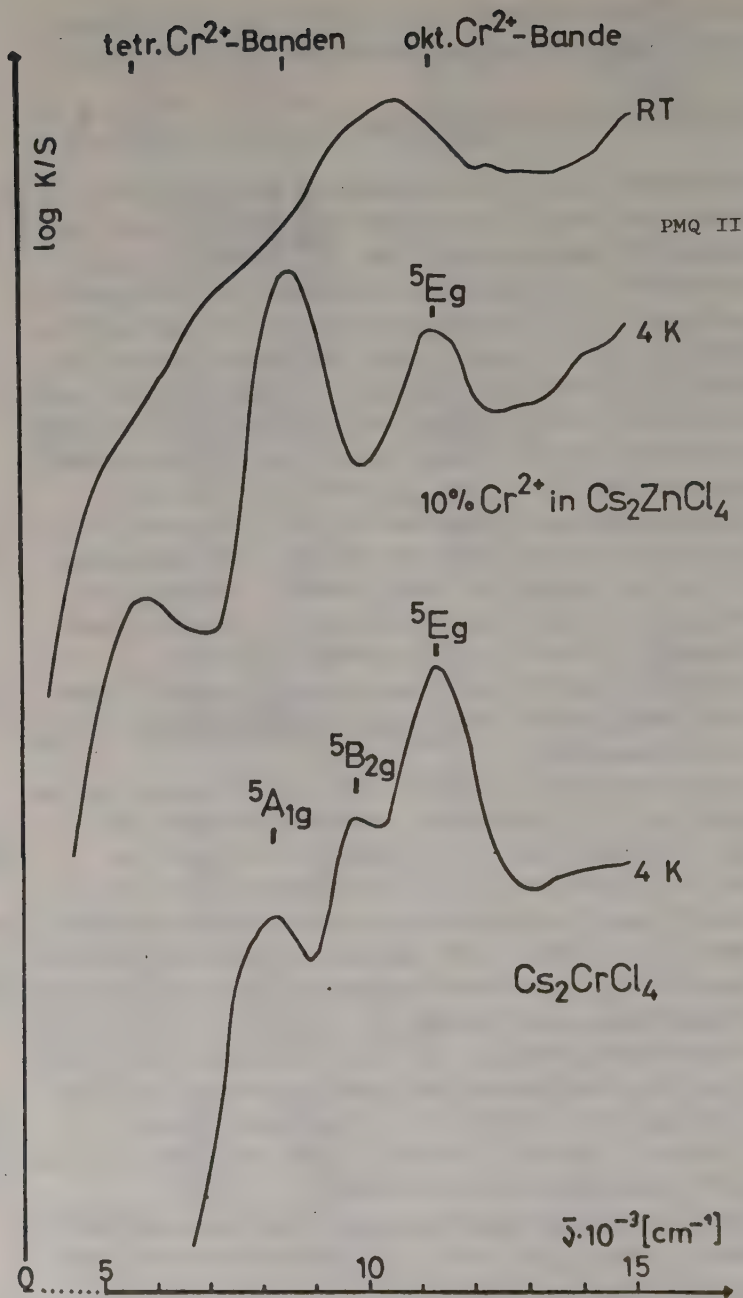


Abb. 99: LF-Spektrum des Cr^{2+} im Cs_2ZnCl_4 (RT, 4 K)

ist wohl für die CrCl_4 -Tetraeder der vernünftiger Wert, da im Falle der $\ddot{\text{U}}\text{-II}$ -Ionen die Radienunterschiede bei tetraedrischer und oktaedrischer Koordination nicht so ausgeprägt sein sollten wie beispielsweise bei $\ddot{\text{U}}\text{-III}$ -Verbindungen (vergleiche dazu Fe-III-Chloride, S. 93).

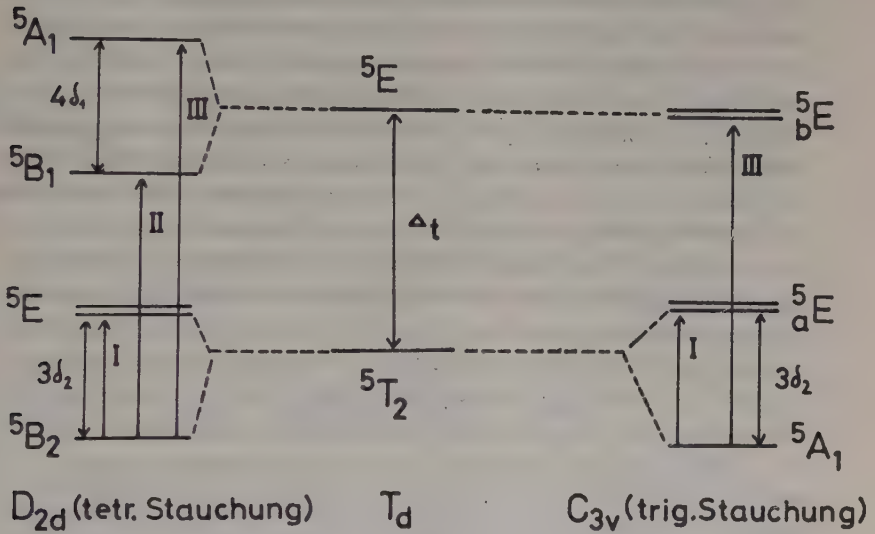


Abb.100: Termschema des tetraedrischen Cr^{2+} -Ions

Die Präparation von sauberen $\text{Cs}_2\text{Cr}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Cl}_4$ -Mischkristallen ist für umfangreichere spektroskopische Untersuchungen geplant, so daß genauere Informationen über Cr^{2+} -Ionen in tetraedrischer Chloro-Koordination erhalten werden können.

3. Diskussion und Vergleich mit anderen $\ddot{\text{U}}\text{-II}$ -Chloriden

Betrachtet man die in Tabelle 47 angegebenen $4\delta_1$ -Werte, so ist beim Übergang von den $A_2^I\text{CrCl}_4$ - zu den $A^I\text{CrCl}_3$ -Verbindungen eine deutliche Abnahme von $4\delta_1$ festzustellen ($1000\text{-}2000\text{cm}^{-1}$), d.h. der kooperative Jahn-Teller-Effekt ist bei eckenverknüpften CrCl_6 -Oktaedern wesentlich ausgeprägter als im Falle einer Flächenverknüpfung.

Die strukturell unbekannte Verbindung KCrCl_3 könnte auf Grund des $4\delta_1$ -Wertes von 8200cm^{-1} ebenfalls aus eckenverknüpften CrCl_6 -Polyedern aufgebaut sein. Die mit Cr^{2+} nur gering dotierten $\text{Cd-II-Chloro-Wirts-gitter}$ ($x \approx 0,01-0,02 \text{ Cr}^{2+}$) sollten ausschließlich isolierte CrCl_6 -Oktaeder enthalten, so daß die $4\delta_1$ -Werte nur noch von der Mikrosymmetrie der Wirtsgitter und nicht mehr von kooperativen Effekten abhängig sind. Der Einbau von $1\% \text{ Cr}^{2+}$ in $\alpha\text{-Cs}_2\text{CdCl}_4$ (tetragonaler K_2NiF_4 -Typ), CsCdCl_3 (hexagonaler BaTiO_3 -Typ) und KCdCl_3 (orthorhombischer $(\text{NH}_4)\text{CdCl}_3$ -Typ) ergab für die beiden ersten Mischkristalle $4\delta_1$ -Werte von etwa 5000cm^{-1} , während im KCdCl_3 eine deutliche Verschiebung zu höheren Wellenzahlen festzustellen ist ($4\delta_1 \approx 5900\text{cm}^{-1}$). Dieser Befund läßt sich nur mit stärker verzerrten Punktlagen der CdCl_6 -Oktaeder im KCdCl_3 -Wirtsgitter gegenüber denen im $\alpha\text{-Cs}_2\text{CdCl}_4$ sowie CsCdCl_3 erklären (vergleiche Strukturdaten, Tabelle 44). Der weitere Einbau von Cr^{2+} in die drei Wirtsgitter vergrößert im Falle des $\alpha\text{-Cs}_2\text{CdCl}_4$ die $4\delta_1$ -Werte kontinuierlich von 5000cm^{-1} ($x = 0,01$) bis etwa 6500cm^{-1} ($x \approx 0,3$), während die $4\delta_1$ -Werte im $\text{CsCr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Cl}_3$ (bis $x = 0,15$) bei etwa 5000cm^{-1} konstant bleiben und auch im $\text{KCr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Cl}_3$ (bis $x = 0,25$) nur eine geringfügige Vergrößerung auf ungefähr 6300cm^{-1} beobachtet wird. Die Eckenverknüpfung im $\alpha\text{-Cs}_2\text{CdCl}_4$ führt, in Analogie zu Cu^{2+} -Systemen [134], bei ständiger Erhöhung der Cr^{2+} -Konzentration und gleicher Verknüpfungssymmetrie zu einem Anwachsen des kooperativen Jahn-Teller-Effektes, während im flächen- und eckenverknüpften CsCdCl_3 sowie im kantenverknüpften KCdCl_3 kein merklicher kooperativer Effekt festgestellt werden kann. Der Einfluß des Jahn-Teller-Effektes und die Auswirkung der unterschiedlichen Verknüpfungsverhältnisse auf die σ - und π -Bindungen in den CrCl_6 -Oktaedern lassen sich aus dem δ_1/δ_2 -Verhältnis abschätzen:

Verbindung	Cs_2CrCl_4	KCrCl_3	$\alpha\text{-Cs}_2\text{Cr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Cl}_4$ $x = 0,05$	$\text{KCr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Cl}_3$ $x = 0,05$	CsCrCl_3
δ_1/δ_2	4,25	4,1	3,9	4,0	2,7

Qualitativ läßt sich sagen, daß der kleinere δ_1/δ_2 -Wert in den rein flächenverknüpften $A^I\text{CrCl}_3$ -Komplexen verglichen mit den ecken- und kantenverknüpften Cr-II-Chloriden durch eine vergleichsweise geringere σ -Bindungsstärke (Tabelle 47) verursacht sein sollte. Die Δ -Werte der Cr-II-Chloride sind vom Dotierungsgrad unabhängig (Tabelle 47), vergrößern sich jedoch beim Übergang von den eckenverknüpften $A_2\text{CrCl}_4$ -Verbindungen ($\Delta = 6800$ (A = Cs) und 7300cm^{-1} (A = Rb)) zu den flächenverknüpften ACrCl_3 -Komplexen ($\Delta = 7800\text{cm}^{-1}$). Eine genauere Analyse der Δ -Werte ist nicht sinnvoll, da die zweite Hauptbande in manchen Spektren nur als Schulter beobachtet werden kann.

Die Δ -Werte aller Cr-II-Chloride liegen zwischen 6400cm^{-1} und 7800cm^{-1} (Tabelle 47). Sie passen sich gut in die Sequenz der Δ -Werte anderer oktaedrischer Ü-II-Chloride ein:

Ü-II-Ionen	V^{2+}	Cr^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}
Δ/cm^{-1}	9000	6400-7800	6900	7000

Die Auswertung des CsCrCl_3 -Spektrums von Mc Pherson et al. [125] liefert einen Δ -Wert von 11450cm^{-1} , der in jedem Falle für Ü-II-Chloride zu hoch liegen dürfte. Das vorgelegte spektroskopische Material (Tabelle 47) spricht jedoch ganz eindeutig für die von uns vorgeschlagene Zuordnung mit einer beträchtlichen tetragonalen Jahn-Teller-Komponente, die im Widerspruch zur röntgenographisch gefundenen C_{3v} -Symmetrie steht (Tabelle 43). Möglicherweise ist ein dynamischer Jahn-Teller-Effekt präsent, der im zeitlichen Mittel dieser C_{3v} -Symmetrie entspricht. Die B-Werte der Cr-II-Chloride konnten aus den beiden Triplett-Termen ${}^3a, {}^3b_{1g}$ mit den d^4 -Energiamatrizen zu 660cm^{-1} ermittelt werden. Ein Vergleich mit den B-Werten anderer Ü-II-Chloride zeigt, daß die gewählte Anpassung von $C/B \approx 4,4$ vernünftig war:

Ü-II-Ion	V^{2+}	Cr^{2+}	Mn^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}
B/cm^{-1}	610	660	730	780	830
β	0,81	0,82	0,81	0,80	0,80

V GESAMTDISKUSSION: VARIATION DER BINDUNGSPARAMETER IN ABHÄNGIGKEIT VON LIGAND, STRUKTUR SOWIE KOOPERATIVEN WECHSELWIRKUNGEN

In der vorliegenden Arbeit wurden spektroskopische Untersuchungen an folgenden Übergangsmetall-Ionen in Chloro- bzw. Fluoro-Koordination durchgeführt: Ti^{3+} , V^{3+} , Cr^{3+} , Mo^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} und Cr^{2+} .

Durch Anwendung verschiedener spektroskopischer Methoden (LF, ESR, magnetische Messungen, IR und Mössbauer-spektroskopie) konnten die einzelnen Bindungsparameter obiger Ionen in strukturell unterschiedlichen Chloro- bzw. Fluoro-Verbindungen ermittelt werden. Die Interpretation dieser Parameter erfolgte unter Berücksichtigung der vorhandenen Strukturdaten sowie der jeweiligen Gittergeometrien.

Eine Diskussion aller Bindungsparameter soll unter folgenden Gesichtspunkten erfolgen:

- a) Wie ändert sich die Ligandenfeldstärke Δ der $\ddot{U}X_6$ -Polyeder, wenn Verknüpfungsverhältnisse (Flächen-, Ecken- und Kantenverknüpfung) sowie die Koordination der $\ddot{U}$ -Ionen über die erste anionische Sphäre hinaus variiert werden.
- b) Welche Aussagen lassen sich aus LF-, ESR- und magnetischen Untersuchungen über die Kovalenz der $\ddot{U}$ -X-Bindungen machen.
- c) Wie wirken sich Symmetrieeberniedrigungen der Absorptionszentren $\ddot{U}X_6$ aus und welche Informationen sind aus den LF-, magnetischen-, IR- und Mössbauer-messungen über Art und Größe der Verzerrungsparameter möglich.
- a) Die aus den LF-Spektren zugänglichen Δ -Werte der Übergangsmetall-Ionen Ti^{3+} , V^{3+} , Cr^{3+} , Mo^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} und Cr^{2+} in Chloro- und Fluoro-Umgebung sind ein Maß für die Stärke der $\ddot{U}$ -X-Bindung ($x = Cl, F$) innerhalb der unterschiedlichen Gittertypen, Im Falle von $\ddot{U}$ -III-Chloro-Verbindungen ist beim Übergang von den kubischen Elpasolithen $A_2B\ddot{U}Cl_6$ zu den im hexagonalen BiJ_2 -Gitter kristallisierenden $\ddot{U}Cl_2$ -Verbindungen eine Zunahme der Δ -Werte zu beobachten

(Tabelle 28/29 Seite 103). Die kubischen Elpasolithe $A_2B\ddot{U}Cl_6$ enthalten voneinander isolierte $\ddot{U}Cl_6$ -Oktaeder mit linearen $\ddot{U}^{III}-Cl-B^I$ -Bindungen, während im BiJ_3 -Gitter eine Kantenverknüpfung der $\ddot{U}Cl_6$ -Oktaeder vorliegt und somit zu einer erheblichen $\ddot{U}^{III}-Cl-\ddot{U}^{III}$ -Winkelung führt. Wie bereits in der Diplomarbeit ausführlich diskutiert, könnte diese unterschiedliche Verknüpfung der $CrCl_6$ -Oktaeder die Verschiebung der Δ -Werte zur Folge haben. Die Δ -Werte der aus $\ddot{U}_2Cl_9$ -Doppeloktaedern aufgebauten $A_3\ddot{U}_2Cl_9$ -Komplexe (Tabelle 28) zeigen im Vergleich mit den kubischen $A_2B\ddot{U}Cl_6$ -Verbindungen keine nennenswerten Änderungen. Die LF-Stärken aller vermessenen Cr-III-Chloro-Verbindungen liegen in einem Bereich zwischen 6400 und 7800 cm^{-1} . Der niedrigste Δ -Wert wurde im $CrCl_2$ mit ecken- und kantenverknüpften $CrCl_6$ -Oktaedern beobachtet ($\sim 6400 cm^{-1}$). Die A_2CrCl_4 -Komplexe ($A = Cs, Rb$) mit eckenverknüpften $CrCl_6$ -Oktaedern und linearen $\ddot{U}-Cl-\ddot{U}$ -Bindungen ergaben Δ -Werte von etwa $7000 \pm 200 cm^{-1}$. Demgegenüber sind die LF-Stärken der flächenverknüpften $ACrCl_3$ -Verbindungen ($A = Rb, Cs$) erwartungsgemäß erhöht ($\Delta = 7800 cm^{-1}$). Die LF-Stärken der $Cs_2Cr_xCd_{1-x}Cl_4$ -Mischkristallreihe sind mit dem Δ -Wert des Cs_2CrCl_4 vergleichbar ($\sim 6800 cm^{-1}$), d.h. der unterschiedliche Dotierungsgrad wirkt sich nicht auf die Cr-Cl-Bindungsstärke aus.

Die Berechnung der LF-Stärken von Fluoro-Komplexen $A_2B\ddot{U}F_6$, $A\ddot{U}F_4$ und $\ddot{U}F_3$ setzt bei den Jahn-Teller instabilen Ionen Ti^{3+} , Mn^{3+} und Co^{3+} die Kenntnis der tetragonalen Verzerrungsparameter $4\delta_1$ und $3\delta_2$ voraus.

Im Falle der Mn-III-Fluoride sind die Größen $4\delta_1$ und $3\delta_2$ aus den LF-Spektren zugänglich, während bei den Ti-III-Fluoriden der Parameter $3\delta_2$ nur aus magnetischen Suszeptibilitätsmessungen (Figgis-Verfahren) ermittelt werden kann (siehe Seite 126). Da die Co-III-Komplexe keine experimentelle Bestimmung von $3\delta_2$ erlauben, wurde diese Größe dem für Mn^{3+} experimentell gefundenen δ_1/δ_2 -Verhältnis entsprechend angenommen. Die unter Berücksichtigung von $3\delta_2$ errechneten Δ -Werte aller $\ddot{U}F_3$ - und $A\ddot{U}F_4$ -Verbindungen (Tabelle 48) liegen im Vergleich zu den isolierten $\ddot{U}F_6$ -Oktaedern in den kubischen Elpasolithen zum Teil wesentlich niedriger. Qualitativ läßt sich dieser

Befund mit einer kontrapolarisierenden Wirkung der $\ddot{U}$ -III-Ionen auf die $\ddot{U}$ -F-Bindungen in den $\ddot{U}F_3$ - und $A\ddot{U}F_4$ -Wirtsgittern erklären (vergleiche Diplomarbeit [56] und Interpretation Ferguson [63]).

Tabelle 48: Δ -Werte der $A_2B\ddot{U}F_6$ -, $A\ddot{U}F_4$ - und $\ddot{U}F_3$ -Verbindungen

Verbindung	Δ/cm^{-1}	Bemerkungen
A_2BTiF_6	17000 ± 300	Berücksichtigung von $3\delta_2$ aus magn. Messungen mit $3\delta_2 \approx 500cm^{-1}$
A_2BVF_6	16200 ± 200	aus LF-Spektren
A_2BCrF_6	16000 ± 200	
A_2BMnF_6	14400 ± 100	aus LF-Spektren unter Berücksichtigung von $4\delta_1$ und $3\delta_2$
A_2BCoF_6	12800	mit $3\delta_2 \approx 400cm^{-1}$ (aus $\delta_1/\delta_2 \approx 4,5$ abgeschätzt)
$ATiF_4$	16300	mit $3\delta_2 \approx 1600cm^{-1}$ (aus $\delta_1/\delta_2 \approx 3$ abgeschätzt)
AVF_4	15500	aus Anpassung der exp. Spaltbanden mit den Energiematrizen von Perumareddi für $\delta_1/\delta_2 \approx 4$
$ACrF_4$	15800	
$AMnF_4$	13400	aus LF-Spektren unter Berücksichtigung von $4\delta_1$ und $3\delta_2$ ($\delta_1/\delta_2 \approx 3$)
$ACoF_4$	12200	mit $3\delta_2 \approx 2100cm^{-1}$ (aus $\delta_1/\delta_2 \approx 3$ abgeschätzt)
TiF_3	15500	mit $3\delta_2 \approx 650cm^{-1}$ aus magn. Mess. ($\delta_1/\delta_2 \approx 3,5$)
VF_3	15240	aus LF-Spektren entnommen
CrF_3	14600	
MnF_3	14000	aus LF-Spektren unter Berücksichtigung von $4\delta_1$ und $3\delta_2$ ($\delta_1/\delta_2 \approx 2,5$)
CoF_3	12300	mit $3\delta_2 \approx 900cm^{-1}$ (für $\delta_1/\delta_2 \approx 3$ abgeschätzt)

b) Aussagen über die Kovalenz der $\ddot{U}$ -X-Bindungen sind aus den LF-Spektren über das nephelauxetische Verhältnis $\beta = B/B_0$

zugänglich. Eine Zusammenstellung dieser Werte für einige $\ddot{U}$ -III-Chloro-Verbindungen befindet sich in den Tabellen 28 und 29. Die β -Werte der $\ddot{U}Cl_3$ - und $A_2B\ddot{U}Cl_6$ -Komplexe liegen zwischen 0,57 und 0,60, während im Falle des $Cs_3Cr_2Cl_9$ und $Cs_3Fe_2Cl_9$ mit $\beta \approx 0,55$ eine etwas geringere Kovalenz der $\ddot{U}$ -Cl-Bindung gefunden wurde. Diese Erniedrigung ist möglicherweise auf direkte $\ddot{U}^{3+}$ - $\ddot{U}^{3+}$ -Wechselwirkungen innerhalb der $\ddot{U}_2Cl_9$ -Doppeloktaeder zurückzuführen. Die β -Werte der $CrCl_6$ - und $MoCl_6$ -Komplexe mit 0,60 bzw. 0,62 ergaben eine vergleichbare Kovalenz, die auch durch ESR-Messungen bestätigt wird. Hier wurden die Kovalenzfaktoren zu $k(Cr^{3+}) \approx k(Mo^{3+}) \approx 0,58$ berechnet.

Die B-Werte der strukturell verschiedenen Cr-II-Chloro-Verbindungen konnten durch Anpassung zweier lagekonstanter Quintett-Triplett-Übergänge (${}^3a, {}^4bB_{1g}$) mit den d^4 -Energienmatrizen von Perumareddi erhalten werden. Der β -Wert von etwa 0,82 ließ sich gut in die Reihe der β -Werte anderer $\ddot{U}$ -II-Chloro-Komplexe einpassen (siehe Seite 203).

Die β -Werte der kubischen Elpasolithe $A_2B\ddot{U}F_6$ sowie der $\ddot{U}F_3$ - und $AMnF_4$ -Verbindungen liegen zwischen 0,75 und 0,80 (Tabelle 30), während die Anpassung der experimentellen Bandenlagen bei den AVF_4 - und $ACrF_4$ -Komplexen mit den tetragonalen Energiematrizen von Perumareddi zu wesentlich niedrigeren β -Werten führt ($\sim 0,62$ für AVF_4 und $\sim 0,71$ für $ACrF_4$). Es muß jedoch kritisch bemerkt werden, daß die Anpassung der AVF_4 - und $ACrF_4$ -Komplexe nicht die von den oktaedrischen Verbindungen gewohnte Genauigkeit hatte.

Abschließend läßt sich feststellen, daß die Kovalenz der $\ddot{U}$ -X-Bindungen bei vernachlässigbarer $\ddot{U}$ - $\ddot{U}$ -Wechselwirkung und gleichem Liganden X (Cl, F) von den Verknüpfungsverhältnissen in den einzelnen Gittertypen nahezu unabhängig ist (insbesondere Cr-II- und Mn-III-Verbindungen), während jedoch beim Vergleich von Chlor und Fluor die erwartete Abnahme der Kovalenz innerhalb der $\ddot{U}$ -X-Bindungen beobachtet werden konnte (0,57-0,60 bei $\ddot{U}Cl_6$ gegenüber 0,75-0,80 bei $\ddot{U}F_6$).

) Symmetrieerniedrigungen der $\ddot{U}X_6$ -Absorptionszentren sind entweder auf Jahn-Teller-instabile $\ddot{U}$ -Ionen (Ti^{3+} , V^{3+} , Mn^{3+} , Co^{3+} und Cr^{2+}) oder auf die durch den Gittertyp

vorgegebene Mikrosymmetrie (D_{4h} , D_{3d} oder orthorhombische Symmetrie) zurückzuführen.

In der vorliegenden Arbeit wurden mit unterschiedlichen Methoden (LF, ESR, magnetische Messungen, IR und Mössbauerspektroskopie) Symmetrierniedrigungen von $\ddot{U}$ -Ionen in geeigneten Wirtsgittern nachgewiesen. So konnten mit Hilfe der LF-Spektroskopie durch Auflösung der Spaltbanden der angeregten Terme bei RT und vor allem bei tiefen Temperaturen (77 und 4 K) die tetragonalen Verzerrungsparameter δ_1 und δ_2 ermittelt werden. Im Falle der Mn-III-Fluoro und Cr-II-Chloro-Verbindungen ließen sich sowohl $4\delta_1$ (σ -antibindend) als auch $3\delta_2$ (π -antibindend) den LF-Spektren entnehmen, während bei den Ti-III- und Co-III-Verbindungen nur die Größe $4\delta_1$ aus den LF-Spektren zugänglich war. Aufspaltungen des Grundzustandes und somit experimentelle Werte für $3\delta_2$ konnten bei einigen Ti-III- und V-III-Komplexen aus magnetischen Suszeptibilitätsmessungen mit Hilfe des Figgis-Verfahrens erhalten werden (siehe Kapitel III,2.2. und III,2.3.).

Die Symmetrierniedrigungen der CrCl_6 -Oktaeder in den gewählten Chloro-Wirtsgittern werden fast ausschließlich durch den Jahn-Teller-Effekt des Cr^{2+} -Ions bestimmt. Vergleicht man die $4\delta_1$ -Werte der Mischkristallreihen $\text{Cs}_2\text{Cr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Cl}_4$, $\text{CsCr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Cl}_3$ und $\text{KCr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Cl}_3$ mit $x = 0,01$ (Tabelle 47), so ist im Falle des $\text{KCr}_{0,01}\text{Cd}_{0,99}\text{Cl}_3$ ($4\delta_1 \approx 6000\text{cm}^{-1}$) eine deutliche Erhöhung des $4\delta_1$ -Wertes gegenüber den beiden erstgenannten Mischkristallen festzustellen ($\sim 1000\text{cm}^{-1}$). Diese Vergrößerung von $4\delta_1$ muß auf eine stärkere Verzerrung der CdCl_6 -Oktaeder im KCdCl_3 gegenüber den Cd-II-Punktlagen in den Cs_2CdCl_4 - und CsCdCl_3 -Wirtsgittern zurückgeführt werden. Innerhalb der Mischkristallreihe $\text{Cs}_2\text{Cr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Cl}_4$ wird mit wachsender Cr^{2+} -Konzentration eine Zunahme des $4\delta_1$ -Wertes beobachtet (Tabelle 47), die durch kooperative Wechselwirkungen der eckenverknüpften CrCl_6 -Oktaeder bedingt ist.

Auffallend ist das große δ_1/δ_2 -Verhältnis bei den eckenverknüpften A_2CrCl_4 - und $\text{Cs}_2\text{Cr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Cl}_4$ -Verbindungen ($\delta_1/\delta_2 \approx 4$) im Vergleich mit den flächenverknüpften ACrCl_3 -Komplexen ($\delta_1/\delta_2 \approx 2,7$; siehe Seite 202). Als Ursache hierfür kann entweder eine vergleichsweise stärkere σ -Bindung

in den eckenverknüpften Cr-II-Verbindungen oder eine geschwächte π -Bindung in den flächenverknüpften ACrCl_3 -Komplexen angenommen werden.

Betrachtet man die Fluoro-Verbindungen UF_3 , AUF_4 und $\text{A}_2\text{B}\ddot{\text{U}}\text{F}_6$, so sind die tetragonalen Verzerrungen im Falle der $\text{A}\ddot{\text{U}}\text{F}_4$ -Verbindungen (Tabelle 49) besonders ausgeprägt, da sich die durch den Gittertyp vorgegebene tetragonale Mikrosymmetrie auf die $\ddot{\text{U}}$ -F-Bindungen auswirkt. Im Einklang damit sind auch einige Abstandsdaten aus EK-Strukturanalysen (vergleiche Kapitel II,2). Im Falle der ATiF_4 -, ACoF_4 - und vor allem der AMnF_4 -Verbindungen überlagert sich der Symmetriekomponente des Wirtsgitters der Jahn-Teller-Effekt, so daß besonders große $4b_1$ -Werte beobachtet wurden. Diese Befunde konnten auch durch die IR-Spektren (Abb.74 und 75) bestätigt werden, da die oktaedrische T_{1u} -Bande bei ca. 500cm^{-1} im Falle der $\text{A}\ddot{\text{U}}\text{F}_4$ -Verbindungen die größte Aufspaltung zeigte.

Tabelle 49: Tetragonale Verzerrungsparameter einiger $\ddot{\text{U}}$ -III-Fluoro-Verbindungen

Verbindung	$4b_1/\text{cm}^{-1}$	$3b_2/\text{cm}^{-1}$	δ_1/δ_2
TiF_3	3300	650	3,5
ATiF_4	6500	~ 1600	3
A_2BTiF_6	2800 ± 100	500	4,5
AVF_4	4800	900 (a)	
A_2BVF_6	960	180 (b)	
ACrF_4	2800	400 (a)	
MnF_3	12000	3700	2,5
AMnF_4	15300	4100	2,8
A_2BMnF_6	9000	1500	4,5
CoF_3	3600	900 (c)	
ACoF_4	8300	2100 (c)	
A_2BCoF_6	2600	400 (b)	

(a) berechnet mit $\delta_1/\delta_2 \approx 4$

(b) berechnet mit $\delta_1/\delta_2 \approx 4,5$

(c) berechnet mit $\delta_1/\delta_2 \approx 3$

VI PRÄPARATION UND ANALYSEN

1. Ü-III-Chloride

1.1. Ausgangssubstanzen

Verbindung	Herkunft/Reinheit
$\alpha\text{-TiCl}_3$	Produkt der Firma ALFA-Inorganics
VCl_3	Reines Produkt der Firma Merck
CrCl_3	Sublimiertes Produkt der Firma ALFA-Inorganics
MoCl_3	Aus MoCl_3 durch Reduktion mit H_2 dargestellt
FeCl_3	Aus $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (p.a.) durch Entwässern im HCl -Strom dargestellt
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$	Praktikumspräparat
$(\text{AsF}_6)_3\text{Cl}$	p.a. Produkt der Firma EGA-Chemie
$(\text{NMe}_4)_3\text{Cl}$	p.a. Substanz der Firma Fluka
NaCl	} p.a. Substanzen der Firma Merck
KCl	
RbCl	
CsCl	

1.2. Handhabung und Vorbehandlung der Ausgangssubstanzen

Die luft- und feuchtigkeitsempfindlichen wasserfreien binären Übergangsmetallchloride $\alpha\text{-TiCl}_3$, VCl_3 und FeCl_3 wurden in ausgeheizten und mit gereinigtem Inertgas gefüllten Stickstoffkolben bzw. Schlenkgefäßen aufbewahrt. Die Alkalichloride wurden an der HV ausgeheizt (200°C , 15h, 10^{-3} Torr) und in Schlenkgefäße umgefüllt.

1.3. Arbeitstechnik

Die Darstellung fast aller Ü-III-Chloride erfolgte durch Festkörperreaktionen in Pt-Zylindern, die sich in evakuierten Pyrexglas-Ampullen befanden. Im Falle der luftempfindlichen ÜCl_3 -Verbindungen wurde eine bestimmte Menge ÜCl_3 in einem Stickstoffkolben vorgegeben, äquimolare Mengen Alkalichloride an der Luft eingewogen, nochmals ausgeheizt und im N_2 -Kolben mit dem Ü-III-Chlorid

innig vermischt. Die Mischung wurde unter Inertgas in die ausgeheizte Reaktionsampulle umgefüllt, längere Zeit an der HV evakuiert (10-15 h) und im Vakuum abgeschmolzen. Die Reaktionen erfolgten in einem Simon-Müller-Ofen bei 500-600°C.

Die Synthese der Fe-III-Chloride mit Ausnahme der $A^I\text{FeCl}_4$ -Verbindungen wurde in Lösungsmitteln durchgeführt und wird bei den Substanzen selbst beschrieben.

1.4. Darstellungsbedingungen, Eigenschaften und Analysenergebnisse der Ü-III-Verbindungen

Ti-III-Chloride

Verbindung	Reaktionsbedingung	Eigenschaften
$\text{Rb}_2\text{NaTiCl}_6$	500-600°C	grünlich-gelbe Pulver
$\text{Cs}_2\text{NaTiCl}_6$	2,5 Tage Reaktionszeit	nach längerem Stehen an
$\text{Cs}_2\text{KTiCl}_6$	10^{-4} Torr Vakuum in Reaktionsampulle	der Luft erfolgte Zersetzung

Analysenergebnisse

Verbindung	Cl		Ti^{3+}	
	% gefunden	% Theorie	% gefunden	% Theorie
$\text{Rb}_2\text{NaTiCl}_6$	46,4 ; 46,5	46,7	10,65; 10,4	10,5
$\text{Cs}_2\text{NaTiCl}_6$	38,5; 38,6	38,7	8,6 ; 8,75	8,7
$\text{Cs}_2\text{KTiCl}_6$	37,5 ; 37,6	37,6	8,1; 7,9	8,4

Bemerkung:

Die Ti-III-Chloride ließen sich auf Grund der großen Empfindlichkeit des $\alpha\text{-TiCl}_3$ nicht immer sauber erhalten (siehe auch RÖ-Daten).

V-III-Chloride

Die Präparationsbedingungen und Eigenschaften der A_2BVCl_6 - und A_3VCl_6 -Verbindungen befinden sich in der Diplomarbeit.

$\text{Cs}_3\text{V}_2\text{Cl}_9$

Temperbedingungen: 580°C, 6 Tage, Vakuum in Pyrex-Ampulle etwa 10^{-3} Torr

Eigenschaften: dunkelviolettes Pulver, wenig hydrolyseempfindlich

Bemerkung:

Trotz sorgfältiger Präparation unter Inertgas und Reaktion im Vakuum konnte der Einbau von geringen Mengen VO^{2+} (2-3%) nicht verhindert werden.

Analysenergebnisse

Element	% Theorie	% gefunden
Cl	38,9	34,5
V	12,4	11,0

Cr-III-Chloride

Die Darstellungsbedingungen und Eigenschaften der A_2BCrCl_6 - und A_3CrCl_6 -Verbindungen befinden sich ebenfalls in der Diplomarbeit.

$\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$ und $\text{Rb}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$

Temperbedingungen:

500°C, 2 Tage, Vakuum im Pyrex-Ampulle etwa 10^{-3} Torr

Eigenschaften:

dunkelviolette Substanzen
hydrolyseempfindlich

Mo-III-Chloride

MoCl_3

Die Darstellung erfolgte nach der Vorschrift von G. Brauer, Bd.II durch Reduktion von MoCl_5 im H_2 -Strom bei etwa 200-250°C.

Ergebnis:

Kupferrotes bis braunrotes Pulver, das mit absolutem Alkohol von MoCl_5 -Resten befreit wurde.

Analysenergebnisse

Element	% Theorie	% gefunden		
Cl	52,4	52,1	52,2	52,3

MoCl₆-Verbindungen

	Darstellungsbed.	Eigenschaften
Rb ₂ NaMoCl ₆ Cs ₂ NaMoCl ₆ Cs ₂ KMoCl ₆	600-630°C Vakuum 2-3 Tage Pt-Zylinder in Pyrex-Ampullen	rotbraune Pulver feuchtigkeitsunempfindlich
Cs ₃ Mo ₂ Cl ₉	~620°C, 2 Tage Vakuum	dunkelrotbraunes Pulver feuchtigkeitsunempfindlich

Analysenergebnisse

Verbindung	% Theorie	Cl	
		% gefunden	
Cs ₂ NaMoCl ₆	35,6	35,69	35,5
Cs ₂ KMoCl ₆	34,6	34,25	34,3
Cs ₃ Mo ₂ Cl ₉	35,1	34,8	35,2

Oktaedrische Fe-III-Chloride

Cs₂NaFeCl₆

- Entwässertes FeCl₃ wurde in 2n HCl-Lsg. (p.a.) aufgelöst, filtriert und in eine wässrige äquimolare CsCl/NaCl-Lsg. eingetropft. Nach dem Einengen und Abkühlen blieb eine orangerote Substanz zurück, die nach dem Trocknen völlig luftunempfindlich war.
- Alle Ausgangssubstanzen wurden getrennt in absolutem MeOH gelöst. Die heißen Lösungen wurden unter Rühren zusammengegeben, sowie das Gesamtvolumen eingeeengt. Nach dem Abkühlen bildete sich ein feinkristalliner, orange gefärbter Niederschlag, der an der HV von Alkohol-Resten befreit wurde.
- Die getrockneten und wasserfreien Chloride wurden in einer Pyrex-Ampulle geschmolzen (~300°C, 12h, Vakuum). Es bildete sich ein orange-gelber Schmelzkuchen, der gepulvert wurde.

Analysenergebnisse für Cs₂NaFeCl₆ (aus MeOH)

Element	% Theorie	% gefunden	
Cl	38,2	38,2	38,1
Fe	10,1	10,3	10,3

Die Synthese der Verbindungen Rb_2Na - und $\text{Cs}_2\text{KFeCl}_6$ nach obigen Methoden lieferte keine einheitlichen Produkte. Auch die Hochdruckreaktion von $\text{RbFeCl}_4/\text{NaCl}/\text{RbCl}$ bei 50 kbar, 400°C und 1h konnte keinen kubischen Elpasolith liefern.

$\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{FeCl}_6$

$\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{FeCl}_6$ wurde in verdünnter HCl (2n, p.a.) aufgelöst und in eine äquimolare FeCl_3 -Lsg. heiß eingetropft. Beim Abkühlen bildete sich ein orange-roter Niederschlag, der nach dem Absaugen getrocknet wurde.

Analysenergebnisse

Element	% Theorie	% gefunden	
Cl	49,5	49,7	49,3
Fe	13,0	13,2	13,0

$\alpha\text{-Cs}_2\text{Fe}_2\text{Cl}_9$

Äquimolare Mengen FeCl_3 und CsCl wurden getrennt in verdünnter HCl p.a. aufgelöst und langsam zusammengegeben. Nach dem Einengen bildete sich eine orange-rote Substanz, die bei 180°C im HCl -Strom entwässert wurde.

Analysenergebnisse

Element	% Theorie	% gefunden	
Cl	38,5	38,4	38,5
Fe	-	-	-

Tetraedrische Fe-III-Chloride

$(\text{As}\phi)_3\text{FeCl}_3$

$(\text{As}\phi)_3\text{Cl}$ und FeCl_3 (etw.) wurden in absolutem EtOH heiß gelöst und langsam zusammengegeben. Beim Abkühlen bildete sich ein hellgrüner, kristalliner Niederschlag, der nach dem Absaugen bei 80°C getrocknet wurde.

Analysenergebnisse

Element	% Theorie	% gefunden	
Cl	24,4	24,4	24,7
Fe	9,6	9,5	9,9

(NMe₄)FeCl₄

FeCl₃ wurde in absolutem MeOH heiß gelöst, filtriert und mit einer heißen Lsg. von (NMe₄)Cl in absolutem EtOH langsam unter Rühren versetzt. Nach dem Einengen und Abkühlen bildete sich ein hellgrüner bis gelber Niederschlag, der abgesaugt und getrocknet wurde.

Analysenergebnisse

Element	% Theorie	% gefunden	
Cl	52,2	52,0	52,10
Fe	20,55	20,50	20,80

A^IFeCl₄ mit A^I = Cs, Rb, Tl, Na

Aquimolare Mengen FeCl₃ und A^ICl wurden in einer Pyrex-Ampulle bei 300-350°C im Vakuum geschmolzen. Nach dem Abkühlen wurden die gelbgrünen bis bräunlichen (Tl-Verbindung) Schmelzkuchen unter Inertgas gepulvert und vor Feuchtigkeit geschützt aufbewahrt.

Analysenergebnisse für CsFeCl₄

Element	% Theorie	% gefunden	
Cl	42,8	42,6	42,9
Fe	16,8	16,5	16,4

2. Cr-II-Chloride

2.1. Ausgangssubstanzen

Verbindung	Herkunft und Reinheit
CrCl ₂	Reines Produkt der Firma Merck
CdCl ₂	Reines, wasserfreies Produkt der Firma Merck
ZnCl ₂	p.a. Produkt der Firma Riedel de Haen
A ^I Cl	siehe Ü-III-Chloride

2.2. Präparations- und EK-Züchtungsverfahren

Die Kristallzüchtung der Cr-II-Chloride sowie der Cr^{II}/Cd^{II}-Mischkristallreihen erfolgte nach dem vertikalen Gradientenverfahren (Bridgeman-Methode) in Pyrex- oder

Quarzampullen, die im unteren Teil spitz zuliefen:



Das wasserfreie CrCl_2 wurde bei jeder Probe direkt in die Zuchtampulle eingewogen, während die Alkalichloride sowie das CdCl_2 nach dem Einwiegen nochmals im Vakuum getrocknet werden mußten und anschließend unter Inertgas zum CrCl_2 hinzugefügt wurden. Die gut durchmischten Chloride wurden 15-20h an der HV evakuiert (10^{-3} bis 10^{-4} Torr) und im Vakuum abgeschmolzen.

Das Aufschmelzen der Proben erfolgte in einem Mehrzonenofen, der folgendes Temperaturprofil hatte:

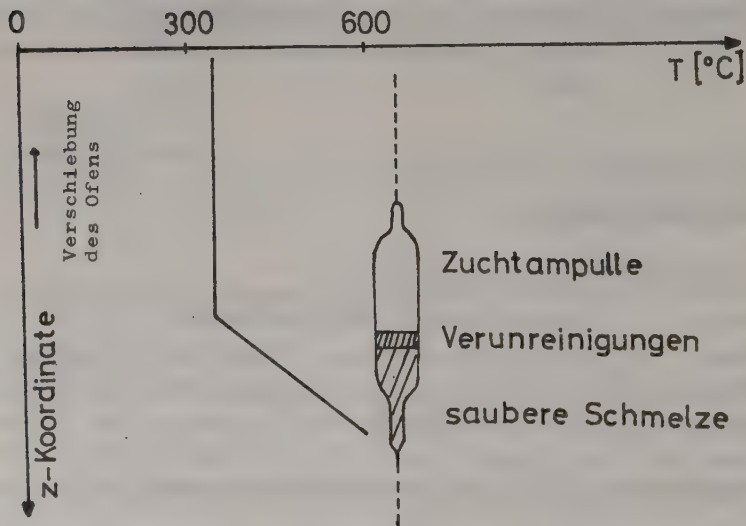


Abb.101: Temperaturprofil des Mehrzonenofens

Die Zuchtampulle war vertikal fest eingespannt, während der Ofen mit einer bestimmten Geschwindigkeit $[mm/h]$ in Z-Richtung nach oben bewegt werden konnte, so daß sich die Verunreinigungen im heißen Teil der Probe befanden und sich im oberen Bereich der Schmelze ansammelten. Auf diese Weise wurden saubere Schmelzen erhalten.

3. EK-Bedingungen und Eigenschaften der Substanzen

Rb₂CrCl₄

Schmelztemperatur: $T_{\text{Probe}} = T_s + \Delta T$ mit $\Delta T \approx 30-40^\circ C$
($T_s \approx 530^\circ C$)

Temperaturgradient: Im Mittel $16^\circ C/cm$

Vertikale Verschie-
bungsgeschwindigkeit

keit des Ofens: 2,6 mm/h

Art der Zucht-

ampulle: Quarzglas mit Spitze

Cs₂CrCl₄

Schmelztemperatur: $T_{\text{Probe}} = T_s + \Delta T$ mit $\Delta T \approx 30-40^\circ C$
($T_s \approx 563^\circ C$)

Temperaturgradient: Im Mittel $16^\circ C/cm$

Vertikale Verschie-
bungsgeschwindigkeit

keit des Ofens: 2,6 mm/h

Art der Zucht-

ampulle: Quarzglas mit Spitze

Eigenschaften beider Substanzen

Braungelber bis grünlicher Schmelzkuchen, der an der oberen Fläche Verunreinigungen (≈ 1 mm) enthielt, die mechanisch entfernt wurden. Die restliche Oberfläche war teilweise dunkelgrün gefärbt, da sich durch Reaktion mit der Glaswand vermutlich Cr-III-Oxyd gebildet hatte. Aus diesem Grunde wurden für röntgenographische und spektroskopische Messungen nur die Bereiche im Inneren der

Schmelze verwendet. Die Kristalle und auch die gepulverten Proben wurden unter Inertgas aufbewahrt, konnten aber längere Zeit an der Luft ohne Zersetzung und merkliche Oxydation gehandhabt werden.

Mischkristallreihe $\text{Cs}_2\text{Cr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Cl}_4$

Die Mischkristallreihe $\text{Cs}_2\text{Cr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Cl}_4$ mit $x = 0,3; 0,25; 0,2; 0,15; 0,1; 0,05$ und $0,01$ wurde ebenfalls mit den EK-Bedingungen des Cs_2CrCl_4 dargestellt.

Die Schmelzen waren fast immer schwach rötlich gefärbt, d.h. es hatte sich eine geringe Menge Cr^{3+} in Chloro-Umgebung gebildet. Die Verunreinigungen befanden sich wiederum im oberen Teil der Schmelze und konnten mechanisch entfernt werden.

Da die geringen Mengen Cr^{3+} (ESR-Befund) weder röntgenographisch noch LF-spektroskopisch nachzuweisen waren und die Pulverdiffraktogramme keine nennenswerten Verunreinigungen enthielten, wurden die Proben für die spektroskopischen Untersuchungen verwendet. Im gepulverten Zustand waren die Proben je nach Cr-II-Gehalt weißlich-grau bis bräunlich-grau gefärbt, wobei die geringen Cr^{2+} -Dotierungen einen schwachen Rot-Schimmer zeigten (Cr^{3+} in Chloro-Umgebung). An der Luft konnten die Substanzen längere Zeit ohne Zersetzung gehandhabt werden.

$\alpha\text{-Cs}_2\text{CdCl}_4$

Schmelztemperatur: $T_{\text{Probe}} = T_s + \Delta T$ mit $\Delta T = 30\text{-}40^\circ\text{C}$
und $T_s = 444^\circ\text{C}$

Art der Ampulle: Pyrex-Glas mit besonderer Spitze

Sonstige Bedingungen siehe Cs_2CrCl_4

Eigenschaften der Substanz:

Bei allen EK-Versuchen wurden durchsichtige, klare Schmelzen erhalten, die im oberen Teil Verunreinigungen und überschüssige Ausgangschloride enthielten. Die gepulverten Proben waren weiß und hydrolyseunempfindlich. Die Pulverdiffraktogramme enthielten keine Fremdlinien.

CsCdCl₃

EK-Bedingungen mit $T_s = 546^\circ\text{C}$ wie bei $\alpha\text{-Cs}_2\text{CdCl}_4$.

Die Eigenschaften entsprachen ebenfalls dem $\alpha\text{-Cs}_2\text{CdCl}_4$.

Mischkristallreihe $\text{CsCr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Cl}_3$

Folgende Mischkristalle wurden mit den bereits angegebenen EK-Bedingungen (Quarzampullen) dargestellt:

$$x = 0,15; x = 0,1; x = 0,05 \text{ und } x = 0,01$$

Die Schmelzen waren je nach Cr^{2+} -Gehalt hellgelb bis dunkelgelb-braun gefärbt. Der obere Teil der Schmelze enthielt wiederum die Verunreinigungen und wurde mechanisch vom sauberen Teil abgetrennt. Im pulverisierten Zustand waren die Proben ebenfalls feuchtigkeitsunempfindlich und konnten somit ohne besondere Vorsicht gehandhabt werden. Die Röntgen-Diffraktogramme enthielten fast keine Fremddlinien.

Die Substanzen CsCrCl_3 , RbCrCl_3 , KCrCl_3 , KCdCl_3 und die Mischkristallreihe $\text{KCr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Cl}_3$ wurden in einem Simon-Müller-Ofen durch Tempern oder Schmelzen dargestellt. Die Reaktionsbedingungen und Eigenschaften sind der folgenden Tabelle zu entnehmen:

Verbindung	Darstellungsbedingungen	Eigenschaften
CsCrCl_3	500°C, 4 Tage getempert Pt-Zylinder in Pyrex-Ampulle Vakuum (10^{-3} Torr)	braune Substanz wenig feuchtigkeits-empfindlich
RbCrCl_3	580°C, 2 Tage getempert Pt-Zylinder in Pyrex-Ampulle	hellbraunes Pulver wenig feuchtigkeits-empfindlich
KCrCl_3	Schmelze bei 490-500°C in Pyrex-Ampulle 1 Tag, Vakuum (10^{-3} Torr)	weißgrauer bis rötlicher Schmelzkuchen (Cr^{3+}), pulverisiert hydrolyseempfindlich
$\text{KCr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Cl}_3$ $x = 0,25$ $x = 0,15$ $x = 0,05$ $x = 0,01$	Schmelze bei 450-500°C in Pyrex-Ampullen Vakuum von 10^{-3} Torr	weißgraue Schmelzen, z.T. leicht rötlich (Cr^{3+}), in gepulvertem Zustand ebenfalls weißgrau und hydrolyseempfindlich

Verbindung	Darstellungsbedingungen	Eigenschaften
KCdCl ₂	Schmelze bei 440°C in Pyrex-Ampulle Vakuum 10 ⁻³ Torr	klarer Schmelz- kuchen, pulverisiert weiß gefärbt, wenig hydrolyseempfindlich

Die Pyrex-Ampullen befanden sich bei der Schmelze von KCrCl₃, KCr_xCd_{1-x}Cl₃ und KCdCl₃ vertikal im Simon-Müller-Ofen, so daß ein Teil der Verunreinigungen zum oberen Bereich der Schmelze gelangen konnte und nach dem Erkalten entfernt wurde.

Der hohe Reinheitsgrad, der bei Anwendung des Bridgeman-Verfahrens möglich war, konnte in diesen Fällen nicht erreicht werden.

3. Ü-III-Fluoride

Die für spektroskopische Untersuchungen verwendeten
Ü-III-Fluoride stammen von folgenden Autoren:

K_2NaTiF_6	} Diplomchemiker W.D. Griebler (FB Chemie, Marburg)
Rb_2KTiF_6	
$ATiF_6$ mit $A^I = Rb, Cs$	
VF_3	} Diplomchemiker A. Hartung (FB Chemie, Marburg)
Cs_2RbVF_6	
AVF_6 mit $A^I = K, Rb, Cs$	
Cs_2LiVF_6	} Dr. R. Haegeler (FB Chemie, Marburg)
Cs_2NaVF_6	
Cs_2NaCrF_6	
Cs_2KCrF_6	
Cs_2LiCrF_6	
$\alpha-K_2LiCrF_6$	
$ACrF_6$ mit $A^I = Na, K, Tl, Rb, Cs$	} Diplomchemiker G. Knoke (FB Chemie, Marburg)
MnF_3	} Diplomchemiker R. Hofmann (A.K. Hoppe); Universität Gießen
$A^I MnF_6$	
$B^{II} MnF_6$	
A_3MnF_6	
$A_2B^I MnF_6$	
Rb_2NaFeF_6	} Diplomchemiker W. Verscharen (FB Chemie, Marburg)
Rb_2KFeF_6	
Cs_2NaFeF_6	} Dr. R. Haegeler
Cs_2NaCoF_6	
Cs_2LiCoF_6	
$CsCoF_6$	} Diplomchemiker A. Hartung
$RbCoF_6$	

An dieser Stelle habe ich allen Herren für die Über-
lassung der Substanzen zu danken.

VII UNTERSUCHUNGSMETHODEN

1. Röntgenographische Untersuchungen

1.1. Apparatives

Die röntgenographischen Untersuchungen an den Pulverproben dienten zum Nachweis der Reinheit und Homogenität sowie zur Ermittlung der Gitterkonstanten.

Die Vermessung der Substanzen erfolgte mit einem Diffraktometer der Firma Phillips, das mit einem Phillipsschreiber gekoppelt war. Als Strahlungsquelle diente eine Cu-Röhre, die mit 35 kV und 28 mA betrieben wurde. Die Eichung der Reflexlagen erfolgte mit Goldpulver (111 bei 38,19° und 200 bei 44,39°) sowie mit einem Si-Block nach der Messung (311 für CuK α , bei 56,122°).

1.2. Indizierung und Gitterkonstanten der Ü-III-Chloride

Folgende Verbindungen wurden röntgenographisch vermessen und mit einem FORTRAN-Programm indiziert:

Verbindung	Gitterkonst.	Struktur	Fremdlinien (2 θ)
Rb ₂ NaTiCl ₆	a = 10,27 Å	kub. Elp.	25,22 (3%); 27,03 (2%, RbCl); 31,70 (5%, NaCl)
Cs ₂ NaTiCl ₆	a = 10,39 Å	kub. Elp.	21,50 (5%, CsCl); 30,62 (10%, CsCl); 54,45 (2%, CsCl)
Cs ₂ KTiCl ₆	a = 10,74 Å	kub. Elp.	28,15 (10%, KCl); 30,62 (4%, CsCl)
Cs ₃ V ₂ Cl ₉	a = 7,25 Å; c = 17,99 Å	hex. Cs ₃ Cr ₂ Cl ₉ Typ	22,88; 23,66; 28,13; 30,4; 31,3 mit einer Intensität < 4%
Cs ₃ Cr ₂ Cl ₉	a = 7,21 Å; c = 17,87 Å	hex. Gitter	23,02 (1 %); 23,23 (4%)

Verbindung	Gitterkonst.	Struktur	Fremdlinien (2θ)
$\text{Rb}_2\text{NaMoCl}_6$	$a = 10,28 \text{ \AA}$	kub. Elp.	keine
$\text{Cs}_2\text{NaMoCl}_6$	$a = 10,41$	kub. Elp.	keine
$\text{Cs}_2\text{KMoCl}_6$	$a = 10,76 \text{ \AA}$	kub. Elp.	keine
$\text{Cs}_3\text{Mo}_2\text{Cl}_9$	$a = 7,35 \text{ \AA};$ $c = 17,54 \text{ \AA}$		23,20; 25,90; 30,60 (CsCl) alle < 3%
$\text{Cs}_2\text{NaFeCl}_6$	$a = 10,32, \text{ \AA}$	kub. Elp.	keine
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{FeCl}_6$	$a = 11,23, \text{ \AA}$	NaCl-Typ	keine
$\alpha\text{-Cs}_3\text{Fe}_2\text{Cl}_9$	$a = 7,25 \text{ \AA};$ $c = 17,82 \text{ \AA}$	hex. $\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$ - Typ	19,57; 21,21; 22,4; 23,79 alle < 2%
$(\text{As}\phi_4)_3\text{FeCl}_4$	$a = 13,17 \text{ \AA};$ $c = 7,18 \text{ \AA}$	tetr. innen- zentrierte Elementar- zelle	keine

3. Indizierung und Gitterkonstanten der Cd-II - und Cr-II-Chloride

Die Indizierung und Berechnung der Gitterkonstanten aller Cr-II- und Cd-II-Chloro-Verbindungen erfolgte ebenfalls mit einem FORTRAN-Programm. Von den Mischkristallreihen $\alpha\text{-Cs}_2\text{Cr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Cl}_4$, $\text{CsCr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Cl}_3$ und $\text{KCr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Cl}_3$ werden nur die Gitterkonstanten und vorhandene Fremdlinien angegeben.

Verbindung	Gitterkonst.	Fremdlinien (2θ)
Rb_2CrCl_4	$a = 5,13 \text{ \AA}$ $c = 15,73 \text{ \AA}$	-
Cs_2CrCl_4	$a = 5,20 \text{ \AA}$ $c = 16,47 \text{ \AA}$	-
$\alpha\text{-Cs}_2\text{CdCl}_4$	$a = 5,26 \text{ \AA}$ $c = 16,88 \text{ \AA}$	keine

Mischkristallreihe $\alpha\text{-Cs}_2\text{Cr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Cl}_4$

Vollständiger Einbau in $\alpha\text{-Cs}_2\text{CdCl}_4$ -Gitter bis $x \approx 0,3$.

Die Gitterkonstanten befinden sich in Tabelle 42. An

Fremdlinien wurden in einigen Verbindungen CsCl-Reflexe mit einer Intensität $< 2\%$ bei $2\theta \approx 30,6$ gefunden.

Verbindung	Gitterkonst.	Fremdlinien (20)
CsCrCl ₃	$a = 7,24 \text{ \AA}$ $c = 6,21 \text{ \AA}$	

Die Verbindungen RbCrCl₃ und KCrCl₃ konnten auf Grund der Pulveraufnahmen nicht indiziert werden.

CsCdCl ₃	$a = 7,42 \text{ \AA}$ $c = 18,44 \text{ \AA}$	keine
---------------------	---	-------

Mischkristallreihe CsCr_xCd_{1-x}Cl₃

Vollständiger Einbau bis etwa 15% Cr²⁺ in das CsCdCl₃-Gitter möglich. Die Gitterkonstanten können Tabelle 43 entnommen werden. Es sind keine Fremdlinien vorhanden.

KCdCl ₃	$a = 14,58 \text{ \AA}$ $b = 8,79 \text{ \AA}$ $c = 3,40 \text{ \AA}$	keine
--------------------	---	-------

Mischkristallreihe KCr_xCd_{1-x}Cl₃

Vollständiger Einbau des Cr²⁺ in das KCdCl₃-Gitter bis $x \approx 0,25$ untersucht. Die Gitterkonstanten können Tabelle 44 entnommen werden.

RB2NAT1CL6

GITTERKONSTANTEN

A 10.2674 B 10.2674 C 10.2674 C/A 1.0000 ZVOL 1.02.3763
 AL 90.000 BE 90.000 GA 90.000
 LAM 1.54050 SZ 1

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIOGEF	SIOBER	DELTA	1/SIOGEF	1/SIOBER	ABWEICHUNG
1	1	1	14.96	14.94	0.1681	0.1688	1	59.48155	59.48192	0.02197
2	2	0	24.45	24.51	0.4484	0.4502	-1	22.31223	22.21088	0.02109
3	1	1	28.72	28.82	0.6151	0.6191	-3	16.25734	16.15337	0.03299
2	2	2	30.15	30.13	0.6764	0.6753	1	14.78346	14.81726	-0.000825
4	0	0	34.90	34.93	0.8992	0.9005	-1	11.12151	11.11544	0.00696
4	2	0	39.15	39.21	1.1225	1.1256	-3	8.90853	8.88435	0.01396
4	2	2	43.11	43.13	1.3498	1.3517	1	7.41861	7.41363	0.00345
5	1	1	45.89	45.89	1.5198	1.5195	1	6.57978	6.58107	-0.00095
3	3	3	45.89	45.89	1.5198	1.5195	0	6.57978	6.58107	-0.00095
4	4	0	50.21	50.23	1.8001	1.8009	0	5.55272	5.55272	0.00000
6	2	0	56.65	56.65	2.2512	2.2511	0	4.44218	4.44218	0.00000
6	2	2	59.70	59.69	2.4774	2.4763	1	4.03656	4.03834	-0.000227
4	4	4	62.66	62.64	2.736	2.714	2	3.69871	3.71181	-0.0001431

ZAHLE DER REFLEXE 13
 MAXIMALE ABWEICHUNG 3

CS2NAT1CL6

GITTERKONSTANTEN

A 10.3939 B 12.3939 C 15.3939 C/A 1.0000 ZWOL 1122.8962
 AL 90.000 BE 90.00 GA 9.0
 LAM 1.54350 SZ 1

H	K	L	2THGEF	2THREN	SINGEF	SINGER	DELTA	1/SINGEF	1/SINGER	ABWEICHUNG
1	1	1	14.74	14.75	.71645	.1647		6.77257	6.66815	0.00637
2	0	0	17.00	17.05	.72185	.2197	-1	45.32362	45.32362	0.00000
2	0	0	24.18	24.20	.64387	.64493		22.79547	22.76188	0.00769
2	2	2	29.73	29.75	.6581	.6592		15.19436	15.17454	0.00679
4	0	0	34.46	34.49	.68774	.68787	-1	11.39742	11.3899	0.00754
4	2	2	38.73	38.71	.69955	.69983	1	9.72518	9.71473	0.00545
4	2	2	42.55	42.58	.6166	.6187	-1	7.59555	7.58727	0.00566
4	0	0	49.55	49.57	.61561	.61573	-1	5.69451	5.69645	0.00371
4	4	4	52.87	52.88	.619819	.619779	4	5.4574	5.45818	0.001279
4	4	2	52.87	52.89	.619819	.619779	4	5.4574	5.45818	0.001279
6	2	0	55.89	55.90	.61961	.61967	0	4.55357	4.55236	0.00138
6	2	2	58.84	58.89	.6128	.6128	-3	4.14448	4.13851	0.00749
4	4	4	61.75	61.79	.66334	.66367	-2	3.79737	3.79363	0.00511
6	4	2	67.37	67.37	.66761	.66753	0	3.25086	3.25169	0.00131

ZAHLE DER REFLEXE 14
 MAXIMALE ABWEICHUNG 4

CSZKTLIC16

GITTERKONSTANTEN
 A 10.7373 B 10.7373 C 10.7373 C/A 1.0000 ZVOL 1237.9053
 AL 90.000 RE 90.000 GA 90.000
 LAM 1.54050 SZ 1

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIGGEF	SIGBER	DELTA	1/SIGGEF	1/SIGBER	ABWEICHUNG
1	1	1	14.21	14.28	• 1536	• 1544	-1	65.36494	64.77494	• 5879
2	0	0	16.43	16.50	• 12042	• 2.58	-1	48.97891	48.58124	• 3486
2	2	0	23.34	23.42	• 14091	• 14117	-2	24.44993	24.25762	• 1917
2	2	2	28.73	28.78	• 16155	• 16175	-1	16.24625	16.19374	• 5179
4	0	0	33.31	33.36	• 18214	• 18234	-1	12.17372	12.14531	• 2255
4	2	0	37.42	37.43	• 10290	• 10292	-	9.71835	9.71625	• 2114
4	2	2	41.10	41.15	• 12322	• 1235	-2	8.11564	8.19688	• 1247
4	2	2	47.85	47.89	• 16446	• 16467	-2	6.07265	6.07265	• 0084
6	0	0	50.97	50.99	• 18514	• 18526	-1	5.44143	5.59792	• 1350
4	4	2	50.97	50.99	• 18514	• 18526	-1	5.44143	5.59792	• 1350
6	2	0	53.91	53.97	• 20547	• 21584	-3	4.86684	4.85812	• 903
6	2	2	56.83	56.83	• 22644	• 22649	-	4.41623	4.41648	-
4	4	4	59.65	59.61	• 24736	• 24731	3	4.04270	4.04844	-
6	4	2	65.50	64.94	• 28869	• 28813	5	3.46392	3.47009	-

ZAHL DER REFLEXE 14
 MAXIMALE ABWEICHUNG 5

CS3V2CL9

GITTERKONSTANTEN
A 7.2483 B 7.2483 C 17.9954 C/A 2.4827 ZVUL 818.7534
AL 90.000 BE 90.00 GA 12.00
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SINGEF	SIOBER	DELTA	1/SINGEF	1/SIOBER	ABWEICHUNG
0	1	0	14.04	14.10	.01494	.11566	-1	66.9493	66.41580	.534
0	1	1	14.86	14.94	.01672	.11689	-1	59.8744	59.21121	.664165
0	1	2	17.16	17.21	.12226	.12238	-1	44.92836	44.07303	.853265
0	0	4	19.69	19.72	.02924	.02931	0	34.21467	34.11467	.002388
0	1	3	20.46	20.47	.03136	.03155	-1	31.88882	31.71059	.1783
1	0	4	24.31	24.32	.04433	.04437	0	22.55594	22.53798	.01791
1	1	0	24.49	24.55	.04498	.04517	-1	22.23156	22.10863	.12286
1	1	0	28.56	28.42	.06084	.06123	6	16.43614	16.60396	-.073186
1	0	5	28.56	28.57	.06084	.06086	5	16.43614	16.43167	.004516
2	0	1	28.72	28.86	.06151	.06236	-5	15.25734	15.11378	.14373
2	0	6	29.75	29.77	.06599	.06595	5	15.17439	15.16269	.01173
2	0	2	30.09	30.13	.06738	.06755	-1	14.84110	14.80280	.0383
2	0	3	32.13	32.16	.07658	.07672	-1	13.65857	13.63525	.02332
0	0	7	34.78	34.87	.08933	.08977	-4	11.94988	11.83949	.110477
0	0	4	34.78	34.83	.08933	.08954	-2	11.14498	11.16827	-.023376
2	1	0	38.00	37.89	.10599	.10540	5	9.43445	9.48799	-.0535499
2	1	5	38.06	38.01	.10599	.10603	5	9.43445	9.43147	.00297
2	1	6	38.98	38.95	.11132	.11112	1	8.98335	8.98897	-.0056237
2	1	3	40.85	40.87	.12179	.12188	0	8.21104	8.21446	-.003330
1	0	8	42.69	42.67	.13248	.13231	1	7.54812	7.55811	-.001129
2	1	4	43.14	43.07	.13516	.13471	4	7.39878	7.42339	-.024596
2	1	7	43.14	43.11	.13516	.13494	2	7.39878	7.41067	-.01201
3	0	0	43.14	43.20	.13516	.13551	-3	7.39878	7.37954	.01818
2	1	5	45.72	45.77	.15092	.15128	-2	6.62615	6.61385	.01009
1	0	9	47.70	47.70	.16349	.16345	0	6.11645	6.11796	-.001514
2	0	8	49.84	49.84	.17754	.17748	0	5.63261	5.63450	-.001885

ZAHLE DER REFLEXE 26
MAXIMALE ABWEICHUNG 6

GITTERKONSTANTEN

A 7.2058 B 7.2058 C 17.8682 C/A 2.4797 VDOL 803.4644
 AL 90.000 BE 90.000 GA 126.000
 LAM 1.54050 S7 3

H	K	L	2TH-θ	2TH-λ	SIG-θ	SIG-λ	FLTS	1/21.5	1/31.5
0	1	0	14.21	14.19	.01530	.01523	0	65.36494	65.03962
1	0	1	15.08	15.03	.01722	.01709	1	58.97893	58.20371
1	0	2	17.37	17.32	.02280	.02267	1	43.85663	44.11575
0	0	4	19.91	19.86	.02989	.02973	1	43.46935	43.63468
1	0	3	20.65	20.60	.03212	.03196	1	31.12949	31.29027
1	0	4	24.53	24.49	.04513	.04497	1	22.15923	22.23885
1	0	4	24.73	24.69	.04586	.04570	1	21.89771	21.67987
1	0	5	28.79	28.77	.06180	.06169	1	16.13074	16.25993
2	0	1	29.06	29.03	.06294	.06280	1	15.89711	15.92432
0	0	6	29.99	29.98	.06694	.06690	1	14.93736	14.94848
2	0	2	30.34	30.32	.06884	.06837	1	14.69316	14.62593
1	1	4	31.80	31.89	.07505	.07544	-3	13.32383	13.25630
2	0	3	32.38	32.37	.07774	.07766	0	12.86299	12.87616
0	0	7	35.08	35.13	.09082	.09105	-2	11.61222	11.698256
2	0	4	35.08	35.05	.09082	.09067	1	11.61222	11.62894
2	0	5	38.26	38.26	.10740	.10739	0	9.31138	9.31145
2	1	1	38.50	38.47	.10870	.10850	2	9.18939	9.21650
1	1	6	39.26	39.22	.11286	.11260	2	8.86663	8.88096
2	1	2	39.43	39.48	.11380	.11408	-2	8.78740	8.76611
2	1	3	41.14	41.13	.12345	.12337	0	8.10059	8.10596
2	0	6	41.90	41.90	.12784	.12784	0	7.82003	7.82003
1	1	4	42.95	42.98	.13493	.13416	-1	7.46126	7.45375
2	0	8	43.38	43.35	.13659	.13637	2	7.32104	7.32175
1	1	7	43.49	43.41	.13725	.13676	4	7.28584	7.31222
2	0	7	45.90	45.90	.15204	.15199	0	6.57928	6.57928
2	0	5	46.07	46.19	.15311	.15310	0	6.53127	6.53172
3	0	3	46.20	46.19	.15393	.15384	0	6.49653	6.49649
1	1	8	47.38	47.38	.16466	.16463	0	6.07323	6.07419
1	0	9	48.03	48.05	.16563	.16575	-1	6.03758	6.03812
2	0	8	50.20	50.17	.17994	.17997	0	5.57229	5.57375
2	0	9	50.65	50.63	.18297	.18282	1	5.46532	5.46697
3	0	3	54.73	54.70	.21128	.21145	-1	4.73235	4.73412
2	0	9	55.23	55.22	.21496	.21478	0	4.65423	4.65603
3	1	5	59.23	59.28	.24420	.24451	-3	4.07492	4.07897
4	0	1	59.39	59.42	.24546	.24561	-2	4.07144	4.07465
2	0	6	59.94	59.97	.24955	.24971	-1	4.03927	4.03941

ZAHL DER REFLEXE 36

MAXIMALE ABWEICHUNG 4

RB2NAMOCLO

GITTERKONSTANTEN
A 10.2527 B 11.2527 C 12.2527 G/A 1.0000 VOLT 1007.235
AL 90.000 BE 90.000 GA 90.000
LAM 1.04057 SZ 1

H	K	L	2THGEF	2THPEF	STGEF	STPEF	DELTA	1/STGEF	1/STPEF	ABWEICHUNG
1	1	1	14.88	14.91	.01577	.01085	0	50.64063	59.4592	0.02029
2	0	0	17.23	17.24	.02244	.02244	0	44.56670	44.56670	0.00000
2	2	0	24.42	24.47	.04473	.04489	-1	22.35623	22.27724	0.01821
3	1	1	28.75	28.78	.06164	.06170	0	16.22412	16.01143	0.00713
2	2	2	30.02	30.08	.06707	.06733	-2	14.90981	14.80150	0.01982
4	0	0	34.92	34.98	.08952	.08978	-2	11.17508	11.13362	0.01451
3	3	1	38.12	38.12	.10664	.10661	0	9.37733	9.37093	0.00141
4	2	0	39.15	39.15	.11225	.11222	0	8.93333	8.91337	0.00137
4	2	0	43.05	43.06	.13462	.13467	0	7.42828	7.42572	0.00175
3	3	3	45.82	45.82	.15154	.15150	0	6.59881	6.59767	0.00144
5	1	1	45.82	45.82	.15154	.15150	0	6.59881	6.59767	0.00145
4	4	0	50.12	50.13	.17941	.17955	-1	5.87386	5.87231	0.00420
5	3	1	52.63	52.62	.19652	.19639	-1	5.08854	5.08794	0.00344
6	0	0	53.36	53.42	.20161	.20200	-3	4.96014	4.95950	0.01001
4	4	2	53.36	53.42	.20161	.20200	-3	4.96014	4.95950	0.01001
6	2	0	56.55	56.55	.22440	.22444	0	4.45542	4.45545	0.00112
5	3	3	58.86	58.86	.24143	.24128	1	4.14192	4.14461	0.00333
6	2	2	59.56	59.59	.24668	.24689	-2	4.03821	4.03841	0.00031
4	4	4	62.55	62.53	.26951	.26933	1	3.71041	3.71287	0.00342
7	1	1	64.69	64.69	.28624	.28617	0	3.49355	3.49447	0.00136
6	4	2	69.20	68.19	.31432	.31427	0	3.18151	3.18246	0.00153
7	3	1	70.28	70.26	.33129	.33126	2	3.01852	3.02064	0.002361
8	0	0	73.65	73.64	.35925	.35911	1	2.78359	2.78466	0.00196

ZAHLE DER REFLEXE 23
MAXIMALE ABWEICHUNG 3

CS2NAMOCL6

GITTERKONSTANTEN
 A 10.4109 B 10.4109 C 10.4109 C/A 1.0000 ZVOLL 1128.4143
 AL 90.000 BF 90.000 GA 90.000
 LAM 1.54050 SZ 1

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIGGEF	SIGBER	DELTA	1/SIGGEF	1/SIGBER	ABWEICHUNG
1	1	1	14.72	14.73	.01641	.01642	0	60.93692	60.89685	0.00342
2	0	0	17.01	17.02	.02187	.02189	0	45.71829	45.67264	0.00525
2	2	0	24.16	24.16	.04380	.04379	0	27.83267	22.83632	-0.00083
3	1	1	28.49	28.41	.06018	.06021	0	16.61801	16.67823	0.00306
2	2	2	29.70	29.71	.06568	.06568	0	15.22337	15.22422	0.00005
4	0	0	34.42	34.43	.08754	.08758	0	11.42312	11.41816	0.00226
3	3	1	37.68	37.63	.10428	.10400	2	9.58944	9.61529	-0.01401
4	2	0	38.66	38.65	.10957	.10947	0	9.12628	9.13453	-0.00436
4	2	2	42.50	42.51	.13136	.13137	0	7.61260	7.61211	0.00033
3	3	3	45.20	45.22	.14768	.14779	-1	6.77127	6.76632	0.00381
5	1	1	45.20	45.22	.14768	.14779	-1	6.77127	6.76632	0.00381
4	4	0	49.48	49.49	.17514	.17515	0	5.77302	5.77393	0.00049
5	3	1	51.94	51.92	.19176	.19153	1	5.21494	5.21373	0.00478
4	4	2	52.73	52.71	.19721	.19705	1	5.07363	5.07474	-0.00421
6	0	0	55.81	55.80	.21902	.21895	0	4.56558	4.56720	-0.00421
6	2	2	58.74	58.79	.24054	.24084	-3	4.15734	4.15206	0.00562
4	4	4	61.68	61.68	.26280	.26274	0	3.95515	3.95605	-0.00124
7	1	1	63.78	63.79	.27909	.27916	0	3.58307	3.58217	0.00131
5	2	1	63.78	63.79	.27909	.27916	0	3.58307	3.58217	0.00131
6	4	2	67.23	67.24	.30648	.30653	0	3.26282	3.26233	0.00078

ZAHLE DER REFLEXE 21
 MAXIMALF ABWEICHUNG 3

CS2KM0CL6

GITTERKONSTANTEN
A 10.7571 B 10.7571 C 10.7571 C/A 1.0000 WVL 1244.77.2
AL 90.000 RE 90.000 GA 90.000
LAM 1.54050 SZ 1

H	K	L	2THGF	2THB2	SINGEF	SINGB2	DELTA	1/SING F	1/SINGB2	ABWEICHUNG
1	1	1	14.26	14.25	.01541	.0153P	0	64.90973	65.1425	-0.00865
2	0	0	16.47	16.47	.02092	.02191	0	48.74294	48.7673	-0.00196
2	0	0	23.39	23.37	.04169	.04102	0	24.23835	24.33034	-0.00935
3	1	1	27.50	27.43	.05649	.05649	0	17.70022	17.71116	-0.00921
2	2	2	28.71	28.73	.06147	.06152	0	15.28943	15.25356	-0.00492
4	0	0	33.29	33.21	.08255	.08203	0	12.15794	12.19017	-0.00998
4	2	0	37.39	37.36	.10274	.10254	1	9.73435	9.75214	-0.01037
4	2	2	41.6	41.08	.12209	.12305	0	8.13682	8.17679	-0.00267
3	3	3	43.70	43.63	.13852	.13843	0	7.21337	7.22381	-0.00341
5	1	1	43.70	43.63	.13852	.13843	0	7.21337	7.22381	-0.00341
4	4	0	47.79	47.79	.16407	.16407	0	6.03478	6.03509	-0.00027
5	3	1	50.13	50.13	.17948	.17945	0	5.27178	5.27265	-0.00084
6	0	0	50.93	50.89	.18487	.18457	2	5.40935	5.41780	-0.00844
4	2	2	50.93	50.89	.18487	.18457	2	5.40935	5.41780	-0.00844
6	2	0	53.88	53.86	.20526	.20508	1	4.87195	4.87607	-0.00466
4	2	2	56.72	56.72	.22563	.22553	0	4.43395	4.43379	-0.00017
6	2	2	59.46	59.46	.24593	.24610	-1	4.05620	4.05639	-0.00037
7	4	4	61.49	61.51	.26134	.26149	-1	3.82638	3.82437	0.00283
5	5	1	61.49	61.51	.26134	.26149	-1	3.82638	3.82437	0.00283
7	4	2	64.77	64.81	.28087	.28712	-2	3.48580	3.483291	0.00296
7	3	1	66.73	66.74	.30247	.30250	0	3.30614	3.30581	0.00054
5	5	3	66.73	66.74	.30247	.30250	0	3.30614	3.30581	0.00054

ZAHLE DER REFLEXE 22
MAXIMALE ABWEICHUNG 2.2

$$\text{Cs}_3\text{Mo}_2\text{Cl}_9$$

GITTERKONSTANTEN

A	7.3531	B	7.3531	C	17.5389	C/A	2.3853	ZV7L	821.2117
---	--------	---	--------	---	---------	-----	--------	------	----------

AL	90.000	BF	90.000	GA	120.000
----	--------	----	--------	----	---------

LAM 1.54050 S7 3

INDEX	TIME	2THREF	3THREF	SIREF	SIREFN	DELTA	1/11REF	1/SIGERR	ARMEICHUNG
0	1	13.84	13.90	01452	01463	-1	68.88852	68.34224	0.02507
1	0	01641	01645	01641	01645	-1	68.33632	68.33632	0.03834
1	0	17.13	17.20	02216	02235	-1	45.78467	44.75185	0.04277
0	0	20.20	20.24	03075	03.86	-1	32.91668	32.91668	0.03002
1	0	20.53	20.61	03176	03199	-2	31.48749	31.48749	0.04992
1	0	24.10	24.19	04358	04389	-3	22.94474	22.94474	0.01545
1	0	24.56	24.63	04524	04549	-2	22.18594	22.18594	0.01456
1	0	26.21	26.27	05141	05161	-1	19.493174	19.493174	0.01595
2	0	27.97	28.09	05852	05852	-1	17.12231	17.08731	0.00652
2	0	28.45	28.47	06038	06045	-1	16.50385	16.504214	0.00396
1	0	29.06	29.06	06269	06285	-1	15.93156	15.931156	0.001968
2	0	29.78	29.83	06603	06624	-2	15.14492	15.14492	0.01927
0	0	30.53	30.56	06932	06943	-1	14.42622	14.447251	0.01444
0	0	31.94	31.98	07276	07288	-1	13.21129	13.17953	0.01214
2	0	33.68	33.71	08393	08405	-1	11.91526	11.85583	0.01319
2	0	34.77	34.80	08928	08938	-1	11.20124	11.14777	0.03693
2	0	38.12	38.14	10664	10674	-1	9.37724	9.35497	0.03593
2	0	38.56	38.59	10902	10914	-1	9.17246	9.15259	0.03861
2	0	38.77	38.77	10989	11.13	-2	9.09971	9.08719	0.03747
1	1	39.35	39.39	11336	11332	0	8.82175	8.83421	0.03197
1	1	40.47	40.50	11763	11777	-1	8.35932	8.34921	0.03509
2	1	42.56	42.56	13172	13169	0	7.59214	7.59436	0.02993
2	1	42.82	42.83	13325	13327	0	7.53449	7.53534	0.00074
2	1	43.63	43.63	13809	13807	0	7.24142	7.24291	0.00172
1	1	43.63	43.63	13809	13847	-3	7.24142	7.22953	0.01620
2	1	45.63	45.63	15067	15063	0	6.65714	6.65869	0.003127
2	1	46.06	46.06	15353	15343	0	6.53312	6.53575	0.00691
2	1	48.30	48.30	16738	16733	0	5.974426	5.97631	0.00261
2	1	48.94	48.94	17197	17193	0	5.81443	5.81311	0.00426
2	1	49.34	49.34	17554	17557	0	5.69666	5.69577	0.00241
2	1	50.31	50.31	18203	18196	0	5.44389	5.44977	0.00286
2	1	52.70	52.63	19701	19697	0	5.16612	5.16220	0.00277
3	1	54.19	54.21	20745	20745	-1	4.82493	4.81794	0.00191
3	1	55.24	55.32	21433	21475	-1	4.65248	4.65667	0.00656
3	1	56.10	56.10	22113	22106	0	4.402278	4.40387	0.00183
3	1	56.77	56.75	22670	22585	-1	4.42433	4.42717	0.00443
3	1	56.87	56.87	22670	22618	-1	4.42433	4.42433	0.00498
3	1	58.47	58.46	23853	23847	1	4.14239	4.14434	0.00217
4	2	58.93	58.91	24196	24181	1	4.14296	4.13554	0.00219
4	2	59.38	59.36	24518	24518	1	4.13746	4.13161	0.00689</

ZAHLE DER REFLEXE: 40

MAXIMALE ABWEICHUNG

3

CS2NAFECL6 MECH

GITEKONSTANTEN
A 10.8246 R 10.8246
AL 90.000 H 10.8246
LAM 1.54050 S 1

H	K	L	2TH3F	2TH4	STH3F	STH4	BELTA	1/100	1/100
1	1	1	14.20	14.17	13.86	13.76	14.17	14.17	14.17
2	2	2	17.20	17.17	16.86	16.76	17.17	17.17	17.17
3	3	3	20.20	20.17	19.86	19.76	20.17	20.17	20.17
4	4	4	23.20	23.17	22.86	22.76	23.17	23.17	23.17
5	5	5	26.20	26.17	25.86	25.76	26.17	26.17	26.17
6	6	6	29.20	29.17	28.86	28.76	29.17	29.17	29.17
7	7	7	32.20	32.17	31.86	31.76	32.17	32.17	32.17
8	8	8	35.20	35.17	34.86	34.76	35.17	35.17	35.17
9	9	9	38.20	38.17	37.86	37.76	38.17	38.17	38.17
10	10	10	41.20	41.17	40.86	40.76	41.17	41.17	41.17
11	11	11	44.20	44.17	43.86	43.76	44.17	44.17	44.17
12	12	12	47.20	47.17	46.86	46.76	47.17	47.17	47.17
13	13	13	50.20	50.17	49.86	49.76	50.17	50.17	50.17
14	14	14	53.20	53.17	52.86	52.76	53.17	53.17	53.17
15	15	15	56.20	56.17	55.86	55.76	56.17	56.17	56.17
16	16	16	59.20	59.17	58.86	58.76	59.17	59.17	59.17
17	17	17	62.20	62.17	61.86	61.76	62.17	62.17	62.17
18	18	18	65.20	65.17	64.86	64.76	65.17	65.17	65.17
19	19	19	68.20	68.17	67.86	67.76	68.17	68.17	68.17
20	20	20	71.20	71.17	70.86	70.76	71.17	71.17	71.17
21	21	21	74.20	74.17	73.86	73.76	74.17	74.17	74.17
22	22	22	77.20	77.17	76.86	76.76	77.17	77.17	77.17
23	23	23	80.20	80.17	79.86	79.76	80.17	80.17	80.17
24	24	24	83.20	83.17	82.86	82.76	83.17	83.17	83.17
25	25	25	86.20	86.17	85.86	85.76	86.17	86.17	86.17
26	26	26	89.20	89.17	88.86	88.76	89.17	89.17	89.17
27	27	27	92.20	92.17	91.86	91.76	92.17	92.17	92.17
28	28	28	95.20	95.17	94.86	94.76	95.17	95.17	95.17
29	29	29	98.20	98.17	97.86	97.76	98.17	98.17	98.17
30	30	30	101.20	101.17	100.86	100.76	101.17	101.17	101.17
31	31	31	104.20	104.17	103.86	103.76	104.17	104.17	104.17
32	32	32	107.20	107.17	106.86	106.76	107.17	107.17	107.17
33	33	33	110.20	110.17	109.86	109.76	110.17	110.17	110.17
34	34	34	113.20	113.17	112.86	112.76	113.17	113.17	113.17
35	35	35	116.20	116.17	115.86	115.76	116.17	116.17	116.17
36	36	36	119.20	119.17	118.86	118.76	119.17	119.17	119.17
37	37	37	122.20	122.17	121.86	121.76	122.17	122.17	122.17
38	38	38	125.20	125.17	124.86	124.76	125.17	125.17	125.17
39	39	39	128.20	128.17	127.86	127.76	128.17	128.17	128.17
40	40	40	131.20	131.17	130.86	130.76	131.17	131.17	131.17
41	41	41	134.20	134.17	133.86	133.76	134.17	134.17	134.17
42	42	42	137.20	137.17	136.86	136.76	137.17	137.17	137.17
43	43	43	140.20	140.17	139.86	139.76	140.17	140.17	140.17
44	44	44	143.20	143.17	142.86	142.76	143.17	143.17	143.17
45	45	45	146.20	146.17	145.86	145.76	146.17	146.17	146.17
46	46	46	149.20	149.17	148.86	148.76	149.17	149.17	149.17
47	47	47	152.20	152.17	151.86	151.76	152.17	152.17	152.17
48	48	48	155.20	155.17	154.86	154.76	155.17	155.17	155.17
49	49	49	158.20	158.17	157.86	157.76	158.17	158.17	158.17
50	50	50	161.20	161.17	160.86	160.76	161.17	161.17	161.17
51	51	51	164.20	164.17	163.86	163.76	164.17	164.17	164.17
52	52	52	167.20	167.17	166.86	166.76	167.17	167.17	167.17
53	53	53	170.20	170.17	169.86	169.76	170.17	170.17	170.17
54	54	54	173.20	173.17	172.86	172.76	173.17	173.17	173.17
55	55	55	176.20	176.17	175.86	175.76	176.17	176.17	176.17
56	56	56	179.20	179.17	178.86	178.76	179.17	179.17	179.17
57	57	57	182.20	182.17	181.86	181.76	182.17	182.17	182.17
58	58	58	185.20	185.17	184.86	184.76	185.17	185.17	185.17
59	59	59	188.20	188.17	187.86	187.76	188.17	188.17	188.17
60	60	60	191.20	191.17	190.86	190.76	191.17	191.17	191.17
61	61	61	194.20	194.17	193.86	193.76	194.17	194.17	194.17
62	62	62	197.20	197.17	196.86	196.76	197.17	197.17	197.17
63	63	63	200.20	200.17	199.86	199.76	200.17	200.17	200.17
64	64	64	203.20	203.17	202.86	202.76	203.17	203.17	203.17
65	65	65	206.20	206.17	205.86	205.76	206.17	206.17	206.17
66	66	66	209.20	209.17	208.86	208.76	209.17	209.17	209.17
67	67	67	212.20	212.17	211.86	211.76	212.17	212.17	212.17
68	68	68	215.20	215.17	214.86	214.76	215.17	215.17	215.17
69	69	69	218.20	218.17	217.86	217.76	218.17	218.17	218.17
70	70	70	221.20	221.17	220.86	220.76	221.17	221.17	221.17
71	71	71	224.20	224.17	223.86	223.76	224.17	224.17	224.17
72	72	72	227.20	227.17	226.86	226.76	227.17	227.17	227.17
73	73	73	230.20	230.17	229.86	229.76	230.17	230.17	230.17
74	74	74	233.20	233.17	232.86	232.76	233.17	233.17	233.17
75	75	75	236.20	236.17	235.86	235.76	236.17	236.17	236.17
76	76	76	239.20	239.17	238.86	238.76	239.17	239.17	239.17
77	77	77	242.20	242.17	241.86	241.76	242.17	242.17	242.17
78	78	78	245.20	245.17	244.86	244.76	245.17	245.17	245.17
79	79	79	248.20	248.17	247.86	247.76	248.17	248.17	248.17
80	80	80	251.20	251.17	250.86	250.76	251.17	251.17	251.17
81	81	81	254.20	254.17	253.86	253.76	254.17	254.17	254.17
82	82	82	257.20	257.17	256.86	256.76	257.17	257.17	257.17
83	83	83	260.20	260.17	259.86	259.76	260.17	260.17	260.17
84	84	84	263.20	263.17	262.86	262.76	263.17	263.17	263.17
85	85	85	266.20	266.17	265.86	265.76	266.17	266.17	266.17
86	86	86	269.20	269.17	268.86	268.76	269.17	269.17	269.17
87	87	87	272.20	272.17	271.86	271.76	272.17	272.17	272.17
88	88	88	275.20	275.17	274.86	274.76	275.17	275.17	275.17
89	89	89	278.20	278.17	277.86	277.76	278.17	278.17	278.17
90	90	90	281.20	281.17	280.86	280.76	281.17	281.17	281.17
91	91	91	284.20	284.17	283.86	283.76	284.17	284.17	284.17
92	92	92	287.20	287.17	286.86	286.76	287.17	287.17	287.17
93	93	93	290.20	290.17	289.86	289.76	290.17	290.17	290.17
94	94	94	293.20	293.17	292.86	292.76	293.17	293.17	293.17
95	95	95	296.20	296.17	295.86	295.76	296.17	296.17	296.17
96	96	96	299.20	299.17	298.86	298.76	299.17	299.17	299.17
97	97	97	302.20	302.17	301.86	301.76	302.17	302.17	302.17
98	98	98	305.20	305.17	304.86	304.76	305.17	305.17	305.17
99	99	99	308.20	308.17	307.86	307.76	308.17	308.17	308.17
100	100	100	311.20	311.17	310.86	310.76	311.17	311.17	311.17

ZAHLE DER REFLEXE 18
MAXIMALE ABWEICHUNG 2

CU NH3 6F-CL6

GITTERKONSTANTEN
A 11.2355 B 11.2355 C 11.2355 C/A 1.0660 ZVOL 1418.3254
AL 90.000 RE 90.00 GA 90.00
LAM 1.54050 SZ 1

H	K	L	2THGEF	2THBER	SINGEF	SIOBER	DELTA	1/SINGEF	1/SIOBER	ABWEICHUNG
1	1	1	13.05	13.64	1412	1412	0	70.8102	70.9255	-0.11
2	0	0	15.75	15.77	1877	1889	0	53.26982	53.19379	0.073
2	2	0	22.36	22.37	3759	3761	0	26.6771	26.59689	0.08
3	0	0	23.73	23.74	44227	44230	0	23.65523	23.64168	0.00322
2	2	1	23.73	23.74	44227	44230	0	23.65523	23.64166	0.00322
2	1	1	26.30	26.29	5176	5179	0	19.32118	19.34319	-0.0219
2	2	2	27.50	27.48	5646	5643	0	17.7782	17.73126	0.0469
3	2	0	28.66	28.63	6126	6113	1	16.32415	16.26731	0.0568
3	2	1	29.73	29.73	6581	6586	0	15.19436	15.19823	-0.00387
4	0	0	31.83	31.84	7519	7522	0	13.29938	13.29845	0.00093
4	1	0	32.84	32.84	7991	7990	0	12.51473	12.51613	-0.0014
3	2	2	32.84	32.84	7991	7990	0	12.51473	12.51613	-0.0014
3	3	1	33.83	33.82	8465	8463	0	11.81289	11.82185	-0.00896
3	3	1	34.85	34.78	8943	8937	1	11.81289	11.82184	-0.00895
4	2	0	35.72	35.71	9456	9459	0	11.18253	11.1887	-0.0062
4	3	3	37.51	37.52	11338	11347	0	15.63152	15.63876	-0.00724
4	2	2	39.24	39.25	11275	11285	0	9.97339	9.97676	-0.00337
5	1	1	40.95	40.93	12236	12219	1	8.86931	8.86563	0.00368
4	3	1	40.95	40.93	12236	12219	1	8.86931	8.86563	0.00368
5	1	1	43.36	43.34	13647	13629	1	7.32747	7.32708	0.00039
5	2	2	43.36	43.34	13647	13629	1	7.32747	7.32708	0.00039
4	4	0	45.64	45.64	15742	15739	0	6.04815	6.04922	-0.00107
4	4	0	51.36	51.39	18779	18799	-2	5.32518	5.31958	0.00560
6	2	1	52.75	52.68	19258	19258	-1	5.19261	5.19964	-0.00703
5	4	1	52.75	52.76	19735	19739	-1	5.19261	5.19964	-0.00703
6	2	2	54.08	54.1	20667	20679	-1	4.83858	4.8358	0.00278
5	5	2	59.23	59.26	24421	24439	-1	4.04995	4.04183	0.00812
5	5	2	60.48	60.51	25364	25379	-1	3.94256	3.9428	0.00032
6	3	3	61.74	61.74	26296	26319	-2	3.8203	3.79956	0.02074
6	4	2	65.31	65.35	29130	29130	-2	3.4347	3.4186	0.0161

ZAHL DER REFLEXE 32
MAXIMALE ABWEICHUNG 2

ALFA-CS3FE2CL9

GITTERKONSTANTEN
 A 7.2498 B 7.2498 C 17.8164 G/A 2.4575 7V0L 810.9346
 AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
 LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	STGEF	STBER	DELTA	1/STGEF	1/STBER	ABWICHUNG
0	1	0	14.12	14.10	.01511	.01505	0	66.13754	66.44247	- .00163
1	0	1	14.97	14.95	.01697	.01692	0	59.62375	59.11281	- .01227
1	0	2	17.29	17.27	.02259	.02253	0	44.42537	44.31151	- .01197
0	0	4	19.96	19.92	.03003	.02990	1	33.27521	33.43939	- .003545
1	0	3	20.59	20.57	.03194	.03197	0	31.57922	31.57544	- .00144
1	1	0	24.53	24.54	.04513	.04515	0	22.15423	22.14749	- .00156
1	1	3	26.86	26.84	.06210	.06197	1	16.11330	16.11357	- .00013
2	0	1	26.86	26.86	.06210	.06257	0	16.11330	16.11344	- .00014
2	0	2	30.15	30.16	.06764	.06769	0	14.779346	14.77571	- .000219
2	0	3	32.23	32.23	.07704	.07702	0	12.97978	12.98298	- .000123
2	0	4	34.94	34.94	.09012	.09011	0	11.639586	11.639788	- .00015
2	0	5	38.18	38.18	.10696	.10693	0	9.334898	9.33202	- .0001276
2	1	2	39.26	39.26	.11286	.11283	0	8.860563	8.86286	- .000126
2	1	3	40.92	40.92	.12219	.12218	0	8.18414	8.18494	- .0000540
2	1	4	43.16	43.16	.13528	.13526	0	7.37226	7.37322	- .0000562
2	1	5	45.90	45.91	.15204	.15208	0	6.57707	6.57547	- .0000152
1	0	9	48.18	48.16	.16660	.16644	1	6.07227	6.06803	- .0000319
2	0	0	50.28	50.30	.18048	.18061	-1	5.54073	5.53687	- .000178
2	2	0	52.66	52.70	.19673	.19694	-2	5.07316	5.07774	- .0000680
3	0	6	53.53	53.53	.20280	.20274	0	4.93099	4.93239	- .0000163
2	0	9	54.72	54.78	.21121	.21167	-3	4.73455	4.72599	- .0000397
2	1	8	56.67	56.63	.22527	.22497	2	4.43913	4.44497	- .0000886
2	2	6	59.73	59.73	.24796	.24789	0	4.03288	4.03399	- .0000142

ZAHLE DER REFLEXE 23
 MAXIMALE ABWEICHUNG 3

ASFECL4

GITTERKONSTANTEN
A 13.1708 B 13.1768 C 7.1675 C/A 0.5442 ZVWL 1243.3468
AL 90.000 BE 90.000 GA 90.000
LAM 1.54050 SZ 2

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIGGEF	SIGBER	DELTA	1/SIGGEF	1/SIGBER	ABWEICHUNG
2	0	0	13.30	13.44	0.1341	0.1368	-2	74.56813	73.9712	-0.13186
1	0	1	14.01	14.06	0.1487	0.1497	0	67.23488	66.88606	0.02853
2	0	0	19.04	19.05	0.2735	0.2736	0	36.55717	36.54855	0.00155
2	1	1	19.45	19.49	0.2853	0.2865	-1	35.04622	34.90508	0.02251
3	1	0	21.31	21.32	0.3419	0.3420	0	29.25169	29.23885	0.00289
3	0	1	23.76	23.75	0.4238	0.4233	0	23.59639	23.62415	-0.00696
4	0	0	27.05	27.06	0.5469	0.5472	0	18.28323	18.27428	0.00323
3	2	1	27.38	27.38	0.5661	0.5661	0	17.89333	17.85396	-0.00021
2	0	2	28.33	28.33	0.5989	0.5987	0	16.69856	16.71151	-0.00079
3	3	0	28.75	28.74	0.6164	0.6156	0	16.22412	16.24380	-0.00798
4	2	0	30.33	30.33	0.6843	0.6840	0	14.61257	14.61943	-0.00309
4	1	1	30.60	30.62	0.6963	0.6969	0	14.36187	14.34918	0.00547
2	2	2	31.49	31.48	0.7363	0.7356	0	13.58064	13.59523	-0.00528
5	1	0	34.68	34.70	0.8883	0.8892	0	11.25765	11.24572	0.00436
4	0	1	36.29	36.31	0.9698	0.9705	0	10.31097	10.30384	0.00436
5	3	1	36.29	36.31	0.9698	0.9705	0	10.31097	10.30384	0.00436
3	3	2	38.33	38.33	1.0777	1.0776	0	9.27868	9.28020	-0.00090
5	2	1	38.86	38.88	1.1066	1.1073	0	9.03676	9.03084	0.00415
5	3	0	39.90	39.88	1.1642	1.1628	1	8.58979	8.59967	-0.00757
6	0	0	41.10	41.09	1.2322	1.2312	0	8.11569	8.12190	-0.00504

ZAHLE DER REFLEXE 20
MAXIMALE ABWEICHUNG 2

RH2CRCL4

GITTERKONSTANTEN

A 5.1264 B 5.1264 C 15.7275 C/A 3.6680 ZVGL 413.31 5
 AL 99.000 BE 97.000 GA 90.000
 LAM 1.54350 SZ 2

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIDGEF	SIDBER	DELTA	1/SIDGEF	1/SIDBER	ABWEICHUNG
0	0	2	11.29	11.25	• 6968	• 3959	0	13.35324	104.23102	-0.06637
0	0	4	22.59	22.61	• 43836	• 3839	0	26.0792	26.9775	-0.00000
1	0	3	24.27	24.27	• 64419	• 4416	0	22.62923	22.64359	-0.01436
1	1	0	24.57	24.94	• 44527	• 44315	1	22.8824	22.14745	-0.00000
1	1	2	27.09	27.47	• 54495	• 54475	1	18.23127	18.26617	-0.00000
1	0	5	33.42	33.44	• 8267	• 8254	1	12.49598	12.1195	-0.01111
1	1	4	33.62	33.61	• 88364	• 88353	1	11.95659	11.97201	-0.00000
0	0	6	34.20	34.18	• 8646	• 8633	1	11.56611	11.58123	-0.00000
0	0	6	34.97	34.98	• 9927	• 9933	0	11.7743	11.7373	-0.00000
2	0	2	36.84	36.86	• 9984	• 9990	0	11.1568	11.1737	-0.00000
2	0	4	42.07	42.05	• 12884	• 12868	1	7.76178	7.77121	-0.00000
1	1	6	42.53	42.53	• 13154	• 13151	0	7.67236	7.6465	-0.00000
1	1	3	43.03	43.03	• 13450	• 13447	0	7.43485	7.4368	-0.00000
1	0	7	43.96	43.97	• 14019	• 14119	0	7.13839	7.13759	-0.00000
0	0	8	46.14	46.14	• 15355	• 15351	0	6.51271	6.51447	-0.00000
0	0	8	46.14	46.14	• 15355	• 15351	0	6.51271	6.51447	-0.00000
2	0	5	49.10	49.14	• 17263	• 17284	-2	5.79276	5.78561	-0.00000
2	0	6	49.67	49.71	• 17641	• 17665	-2	5.65876	5.6669	-0.00000
2	2	0	50.25	50.30	• 18028	• 18161	-3	5.54692	5.53687	-0.00000
1	1	8	52.93	52.94	• 19865	• 19865	0	5.3513	5.3338	-0.00000
0	0	10	58.65	58.65	• 23987	• 23985	0	4.16997	4.16924	-0.00000
2	0	10	59.15	59.18	• 24360	• 24381	-2	4.11533	4.1157	-0.00000
1	1	10	64.53	64.54	• 28498	• 28500	0	3.5991	3.5873	-0.00000
3	1	6	67.98	67.93	• 31253	• 31211	4	3.19365	3.2424	-0.00000

ZAHLE DER REFLEXE 23
 MAXIMALE ABWEICHUNG

4

CS2CRCL4

GITTERKONSTANTEN

A 5.2037 B 5.2037 C 16.47.9 C/A 3.1652 ZVOLL 446.01.3
 AL 90.000 BE 90.000 GA 90.000
 LAM 1.54050 SZ 2

H	K	L	ZTHGEF	ZTHBER	SIGGEF	SIGBER	DELTA	1/SIGGEF	1/SIGBER	ARBEICHUNG
0	0	2	10.79	10.74	• 90884	• 00875	0	113.12195	114.31804	-0.00639
1	0	1	17.81	17.87	• 12396	• 2413	-1	41.73262	41.49965	• 01269
0	0	4	21.55	21.57	• 3495	• 03499	-	28.61127	28.5795	• 00915
1	0	3	23.54	23.54	• 04161	• 04159	0	24.3314	24.04329	-0.00252
1	1	1	24.10	24.17	• 04358	• 04382	-2	22.94479	22.8294	• 01910
1	1	2	26.47	26.51	• 05242	• 05257	-1	19.7814	19.72336	• 01184
1	1	5	32.18	32.14	• 07691	• 07658	2	13.31909	13.5799	-0.02114
1	1	4	32.67	32.61	• 791	• 07881	2	12.64173	12.68883	-0.002163
2	0	0	34.36	34.44	• 08725	• 08764	-3	11.40185	11.41747	• 001170
1	1	6	41.00	40.99	• 12265	• 12255	0	8.15361	8.16113	-0.00542
2	1	3	42.15	42.14	• 12930	• 12923	0	7.73368	7.75812	-0.00237
0	0	8	43.98	43.94	• 14021	• 13996	2	7.13222	7.14498	-0.001459
2	0	6	48.11	48.15	• 16615	• 16637	-2	6.31871	6.31182	• 000784
2	2	4	49.44	49.51	• 17488	• 17528	-3	5.71826	5.71524	• 000994
2	2	4	54.55	54.59	• 2100	• 2127	-2	4.76182	4.75584	-0.00517
3	1	0	55.87	55.82	• 21946	• 21919	3	4.56656	4.56419	-0.00435
2	0	8	56.97	56.99	• 22746	• 22760	-1	4.39656	4.39369	• 000265
1	1	10	61.63	61.65	• 26242	• 26251	3	3.8172	3.8941	• 00260
3	2	1	64.83	64.79	• 28735	• 28701	3	3.48011	3.48416	-0.000513

ZAHL DER REFLEXE 19
 MAXIMALE ABWEICHUNG 3

GITTERKONSTANTEN

A 5.2558 B 5.2558 C 16.8801 C/A 3.2117 ZVOL 466.2922
 AL 90.000 BE 90.000 GA 90.000
 LAM 1.54050 SZ 2

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIOGEF	SIOBER	DELTA	1/SIOGEF	1/SIOBER	ABWEICHUNG
0	0	2	10.47	10.48	.00832	.00833	0	120.12173	120.66784	0.00379
0	0	4	21.04	21.04	.03333	.03331	0	29.99854	30.01695	-0.00518
1	0	3	23.14	23.14	.04023	.04022	0	24.85938	24.86531	-0.00145
1	1	0	23.94	23.93	.04301	.04295	0	23.24799	23.28043	-0.00366
1	0	5	31.48	31.47	.07359	.07353	0	13.58966	13.59968	-0.00566
0	0	6	31.77	31.78	.07492	.07496	0	13.34835	13.34087	0.00473
1	1	4	32.05	32.07	.07621	.07627	0	13.12213	13.11149	0.00480
2	0	0	34.10	34.09	.08597	.08591	0	11.63201	11.64022	-0.00186
2	0	2	35.76	35.76	.09426	.09424	0	10.60852	10.61147	-0.00099
1	1	6	40.18	40.17	.11799	.11791	0	8.47535	8.48089	-0.00452
1	0	7	41.15	41.15	.12351	.12350	0	8.09683	8.09698	-0.00015
2	1	3	41.60	41.61	.12610	.12613	0	7.93016	7.92860	0.00080
0	0	8	42.82	42.83	.13325	.13326	0	7.50449	7.57424	0.00028
2	0	6	47.30	47.30	.16092	.16087	0	6.21427	6.21633	-0.00202
2	2	0	48.99	48.98	.17190	.17182	0	5.81718	5.82011	-0.00132
1	1	8	49.64	49.65	.17621	.17621	0	5.67518	5.67497	0.00028
1	0	9	51.69	51.71	.19004	.19013	0	5.26200	5.25951	0.00379
0	0	10	54.32	54.30	.20837	.20822	0	4.79913	4.80271	-0.00629
2	1	7	54.43	54.47	.20915	.20941	-2	4.78123	4.77528	0.00770
3	0	3	54.83	54.84	.21200	.21203	0	4.71703	4.71621	0.00062
3	1	0	55.22	55.22	.21479	.21477	0	4.65579	4.65609	-0.00017
2	0	8	55.84	55.83	.21925	.21917	0	4.56107	4.56273	-0.00247
1	1	10	60.15	60.16	.25113	.25117	0	3.98193	3.98136	0.00111

ZAHLE DER REFLEXE 23

MAXIMALE ABWEICHUNG 2

CSCRL3

GITTERKONSTANTEN

A 7.2425 B 7.2425 C 6.2087 C/A 0.8573 ZVOL 282.2344
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	S1GGEF	S1OBER	DELTA	1/S1GGEF	1/S1OBER	ABWEICHUNG
0	1	0	14.12	14.11	.01511	.01508	0	66.19664	66.31000	-0.00536
0	1	1	20.08	20.11	.03039	.03047	0	32.90248	32.81778	0.00855
0	1	0	24.53	24.57	.04513	.04524	-1	22.15923	22.10333	0.00647
0	2	0	28.43	28.44	.06030	.06032	0	16.58368	16.57750	0.00117
0	0	2	28.68	28.74	.06134	.06156	-2	16.30176	16.24368	0.01109
0	2	1	31.93	31.95	.07565	.07571	0	13.21835	13.27772	0.00252
0	1	2	32.15	32.15	.07667	.07664	0	13.04275	13.064750	-0.00113
1	2	1	40.75	40.71	.12122	.12196	2	8.24964	8.26752	-0.00587
0	2	2	40.86	40.87	.12184	.12189	0	8.20718	8.2445	-0.00104
0	3	0	43.20	43.24	.13552	.13573	-2	7.37923	7.36778	0.00487
1	2	0	48.25	48.27	.16796	.16713	0	5.98591	5.98347	0.00115
2	2	0	50.33	50.36	.18082	.18097	-1	5.53044	5.52584	0.00213
1	3	1	54.72	54.76	.21121	.21144	-2	4.73455	4.72949	0.00297
0	4	1	60.90	60.89	.25683	.25668	1	3.89365	3.89588	-0.00184
1	3	2	61.04	61.01	.25790	.25761	2	3.87747	3.88182	-0.00319

ZAHLE DER REFLEXE 15
MAXIMALE ABWEICHUNG 2

CSCDCL3

GITTERKONSTANTEN

A 7.4181 B 7.4181 C 18.4444 C/A 2.4864 ZVCL 870.76.4
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THHR	SIOGEF	SIOHR	DELTA	1/SIOGEF	1/SIOHR	ABWEICHUNG
1	0	1	14.58	14.59	.01610	.01612	0	62.10626	62.03798	0.06828
1	0	2	16.80	16.81	.02134	.02135	0	46.85989	46.83621	0.02368
1	0	3	19.98	19.98	.03009	.03007	0	33.22923	33.25491	-0.02568
1	0	4	23.73	23.74	.04227	.04228	0	23.65523	23.65273	0.00250
1	1	0	23.96	23.98	.04309	.04313	0	23.20976	23.18006	0.02970
1	1	1	27.87	27.87	.05799	.05797	0	17.24297	17.24911	-0.00614
0	0	5	27.87	27.87	.05799	.05797	0	17.24297	17.24911	-0.00614
0	0	6	29.03	29.03	.06282	.06278	0	15.91925	15.92809	-0.00884
2	0	2	29.41	29.42	.06444	.06448	0	15.51933	15.5095	0.00978
2	0	3	31.39	31.40	.07318	.07320	0	13.66511	13.66188	0.00323
2	0	4	33.96	33.99	.08529	.08540	-1	11.72525	11.70906	0.01619
2	0	4	33.96	33.99	.08529	.08540	-1	11.72525	11.70906	0.01619
1	0	5	36.85	36.84	.09990	.09983	0	10.01144	10.01716	-0.00572
2	0	5	37.09	37.08	.10116	.10117	0	9.68579	9.69124	-0.00545
2	0	7	36.85	36.84	.09990	.09983	0	10.01144	10.01716	-0.00572
2	1	4	42.02	42.02	.12854	.12853	0	7.77942	7.78031	-0.00089
3	0	0	42.14	42.17	.12925	.12938	-1	7.73718	7.72935	0.00783
2	1	5	44.65	44.64	.14429	.14423	0	6.93033	6.90365	0.02668
2	0	8	48.55	48.57	.16912	.16911	0	5.91658	5.91319	0.00339
2	2	0	49.10	49.09	.17263	.17259	1	5.79270	5.79702	-0.00432

ZAHL DER REFLEXE 17
MAXIMALE ABWEICHUNG 1

2. LF-Spektroskopische Untersuchungen

Die Remissionsspektren aller Verbindungen wurden in Form von zerriebenen Pulvern am PMQ II und DMR 21 der Firma Zeiss aufgenommen.

Zur Messung der Cr-II-Chloride wurde im Bereich von 3500 bis 12000cm^{-1} der Perowskit $\text{Sr}_2\text{ZnTeO}_6$ als Weißstandard benutzt, während zwischen 8000 und 36000cm^{-1} geglähtes MgO verwendet werden konnte. Die Messung der dritten Hauptbande einiger Cr-III-Fluoride mußte ab 30000cm^{-1} mit einer H_2 -Lampe erfolgen.

Die 4 K-Spektren wurden am PMQ II registriert, wobei ein Verdampferkryostat der Firma Leybold die tiefen Temperaturen erzeugte.

Das automatische DMR 21 konnte nur in einem Bereich zwischen 7500 und 26000cm^{-1} verwendet werden. Zur Messung der LF-Spektren bei tieferen Temperaturen (~ 80 K) wurde ein selbstkonstruierter Kryostat mit flüssigem Stickstoff benutzt.

Die Registrierung der Spektren erfolgte am DMR 21 mit einer Papier-Geschwindigkeit von 30 mm/s und einem Papiervorschub von $100\text{cm}^{-1}/\text{s}$, während die Transmission je nach Farbe der Substanz 0 ... 50%, 0 ... 20% oder 0 ... 10% betrug.

Da weder die PMQ II- noch die DMR 21-Pulver-Spektren eine quantitative Auswertung der Bandenintensitäten erlauben, kann auf genauere Angaben verzichtet werden.

3. ESR-Messungen

Die ESR-Spektren aller Verbindungen wurden am E 15 der Firma Varian aufgenommen. Die Eichung des Magnetfeldes erfolgte mit DPPH, so daß die genauen Feldstärken der ESR-Signale über H_{DPPH} zugänglich waren. Als Energiequelle diente ein Klystron, das in einem Frequenzbereich zwischen 34 und 35 GHz arbeitete. Die g-Werte konnten dann aus der Beziehung

$$h\nu_0 = g \cdot \beta_e H$$

bestimmt werden. Die Messung bei tieferen Temperaturen

(77 K; 4,5 K) wurde mit einem Glas-Dewar (Fa. Varian) durchgeführt.

4. Magnetische Messungen

4.1. Meßmethode

Die Messung der magnetischen Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur erfolgte mit einem Vibrationsmagnetometer nach dem Prinzip von Foner. Die Substanz befindet sich in einem diamagnetischen Probenhalter zwischen den Polschuhen eines homogenen Magneten. Der Probenhalter ist an einem Stab befestigt und schwingt mit einer Frequenz von 50-60 Hz senkrecht zum Magnetfeld, so daß ein zeitlich veränderlicher Fluß erzeugt wird, der eine Spannung induziert. Diese Spannung ist dem magnetischen Gesamtmoment proportional und wird durch eine entsprechende Elektronik angezeigt.

Die Temperaturabhängigkeit der Momente kann mit einem Verdampferkryostaten und einer entsprechenden Regeleinrichtung in einem Bereich von 4,5 bis 295 K gemessen werden.

Um zuverlässige Momente zu erhalten, ist eine sorgfältige Calibrierung und Justierung des Gerätes mit einer ferromagnetischen Ni-Probe notwendig. Außerdem wurde die Justierung mit einer paramagnetischen Eichsubstanz ($\text{HgCo}(\text{SCN})_4$) überprüft.

4.2. Auswertung der Momente und Meßgenauigkeit

Die gemessenen Momente μ sind über die Beziehung

$$\chi_{\text{Gesamt}} = \frac{MG}{m} \cdot \frac{\mu}{H}$$

mit der Gesamtsuszeptibilität $\chi_{\text{ges.}}$ verknüpft. Die paramagnetische Suszeptibilität ergibt sich daraus zu

$$\chi_{\text{para, Mol}} = \frac{MG}{m} \cdot \frac{\mu}{H} - \sum \chi_{\text{dia}}$$

χ_{dia} enthält die diamagnetischen Inkremente aller Ionen sowie die diamagnetische Korrektur des leeren Probenhalters. MG bedeutet das Molekulargewicht der Substanz, m ist die Einwaage und H stellt das Magnetfeld dar.

Folgende Magnetfeldstärken und Röhrchenkorrekturen wurden zugrunde gelegt:

H/Gauss	χ_{Dia} , Röhrchen $\cdot 10^5$ emu
18692	220
16667	210
14286	190
12500	180
11111	160
10000	150
8333	130
7143	120

Die Berechnung der χ_{para} -, $1/\chi_{\text{para}}$ - und μ_{eff} -Werte in Abhängigkeit von der Temperatur erfolgte mit einem Tischrechner, während die Diagramme vom angeschlossenen Plotter aufgezeichnet wurden.

Rb₂NaTiCl₆

MG: 454,53 g

Einwaage m: 0,2329 g

$\chi_{\text{Dia}} = -210 \cdot 10^{-6}$ emu/Mol

T/K	$1/\chi_{\text{Mol}}$ emu	μ_{eff} [B.M.]	Figgis-Kurven $k_B T / \lambda_{\text{red}}$			
			mit $\lambda_{\text{red}}=150$	mit $\lambda_{\text{red}}=140$	mit $\lambda_{\text{red}}=130$	mit $\lambda_{\text{red}}=110$
4,5	70,9	0,712	0,021	0,022	0,024	0,028
8,1	104,9	0,786	0,038	0,040	0,043	0,051
12,5	137,2	0,854	0,058	0,062	0,067	0,079
21,0	187,6	0,946	0,097	0,104	0,112	0,133
35,8	253,7	1,062	0,166	0,178	0,191	0,226
51,6	305,3	1,163	0,239	0,256	0,276	0,326
71,5	349,2	1,280	0,331	0,355	0,382	0,452
106,4	427,4	1,411	0,493	0,528	0,569	0,673
146,5	480,9	1,561	0,679	0,728	0,784	0,926
202,8	588,8	1,660	0,940	1,007	1,085	1,282
251,5	668,0	1,730	1,165	1,249	1,345	1,589
283,5	721,0	1,773	1,314	1,408	1,516	1,791

Cs₂KTiCl₆

MG: 565,52 g

Einwaage m: 0,2161 g

$\chi_{\text{Dia}} = -240 \cdot 10^{-6} \text{ emu/Mol}$

T/K	$1/\chi_{\text{Mol}}$ [emu]	μ_{eff} [B.M.]	Figgis-Kurven $k_B T / \lambda_{\text{red}}$		
			mit $\lambda_{\text{red}} = 140$	mit $\lambda_{\text{red}} = 120$	mit $\lambda_{\text{red}} = 100$
44,5	250	1,200	0,221	0,258	0,309
59,0	312	1,230	0,293	0,342	0,410
78,0	375	1,290	0,387	0,452	0,542
98,0	437	1,340	0,487	0,568	0,681
118,0	490	1,390	0,586	0,684	0,820
145,0	542	1,460	0,720	0,840	1,008
179,0	619	1,520	0,889	1,037	1,245
207,0	655	1,570	1,028	1,199	1,439
234,0	713	1,620	1,162	1,356	1,627
249,0	718	1,670	1,237	1,443	1,731
262,0	752	1,690	1,301	1,518	1,822

Cs₂KVC1₆

MG: 568,62 g

Einwaage m: 0,1827 g

$\chi_{\text{Dia}} = -241 \cdot 10^{-6} \text{ emu/Mol}$

T/K	$1/\chi_{\text{Mol}}$ [emu]	μ_{eff} [B.M.]	Figgis-Kurven $k_B T / \lambda_{\text{red}}$			
			mit $\lambda_{\text{red}} = 100$	mit $\lambda_{\text{red}} = 90$	mit $\lambda_{\text{red}} = 80$	mit $\lambda_{\text{red}} = 70$
4,2	34	0,994				
9,2	42	1,322				
15,5	49	1,588				
33,5	75	1,890				
44,5	95	1,935	0,309	0,344	0,387	0,442
59	118	2,004	0,410	0,456	0,513	0,586
77	139	2,080	0,535	0,595	0,669	0,765
100,5	181	2,160	0,695	0,773	0,869	0,993
136,5	211	2,274	0,949	1,055	1,186	1,356
168,5	236	2,391	1,172	1,302	1,465	1,674
191,5	250	2,474	1,332	1,480	1,664	1,902
215,5	275	2,504	1,498	1,665	1,873	2,141
241	290	2,576	1,676	1,862	2,095	2,394

T/K	$1/\chi_{\text{Mol}}$ [emu]	μ_{eff} [B.M.]	Figgis-Kurven $k_B T / \lambda_{\text{red}}$			
			mit $\lambda_{\text{red}} = 100$	mit $\lambda_{\text{red}} = 90$	mit $\lambda_{\text{red}} = 80$	mit $\lambda_{\text{red}} = 70$
280,5	336	2,590	1,950	2,163	2,438	2,781
293,5	348	2,620	2,041	2,268	2,551	2,915

$$\text{Cs}_2\text{RbVF}_6 \quad \chi_{\text{Dia}} = -151 \cdot 10^{-6} \text{ emu/Mol}$$

T/K	$1/\chi_{\text{Mol}}$ [emu]	μ_{eff} [B.M.]	Figgis-Kurven $k_B T / \lambda_{\text{red}}$		
			mit $\lambda_{\text{red}} = 100$	mit $\lambda_{\text{red}} = 90$	mit $\lambda_{\text{red}} = 80$
4,2	35	0,977			
5,9	37	1,136			
16,6	54	1,572			
32,3	78	1,821			
43,7	98	1,892			
59,1	120	1,981	0,411	0,457	0,514
78,7	144	2,092	0,548	0,457	0,685
80,9	147	2,099	0,563	0,625	0,703
102,0	169	2,199	0,709	0,788	0,887
125,7	192	2,288	0,874	0,971	1,093
163	227	2,394	1,133	1,259	1,417
197,7	260	2,468	1,375	1,527	1,718
216	275	2,503	1,500	1,666	1,875
238	295	2,542	1,654	1,838	2,068
290	341	2,609	2,016	2,240	2,521

Die Meßwerte der A_2BTiCl_6 -Verbindungen (Vibrationsmagnetometer) sind gegenüber denen der Faraday-Methode mit einem größeren Fehler behaftet. Im Temperaturbereich von 80 bis 300 K verringern sich die Momente ständig und liegen bei Raumtemperatur im Bereich der Röhrenkorrektur. Aus diesem Grunde ist eine sehr sorgfältige Calibrierung (Ni-Probe) und Justierung (Probenhalter muß sich im Sattelpunkt befinden) notwendig.

Folgende Fehlerquellen müssen berücksichtigt werden:

- Gerätefehler $\pm 1\%$
- Schwankung der Momente im Meßbereich 10^{-1} zwischen

80 und 300 K bei

$$T \approx 80 \text{ K etwa } \pm 2\%$$

$$T \approx 180 \text{ K etwa } \pm 3\%$$

$$T \approx 270 \text{ K etwa } \pm 5\%$$

- c) Zusätzlicher Fehler bei Messung der Röhrchenkorrektur mit $\pm 2\%$

Der Gesamtfehler der gemessenen Momente bei RT dürfte maximal 8% betragen und verringert sich bei $T \approx 80 \text{ K}$ auf etwa 4%. Der Meßbereich zwischen 80 und 4 K ist mit einem Fehler $< 4\%$ behaftet.

Der Vergleich der χ_{Mol} -Werte von $(\text{PyH})_3\text{TiCl}_6$ (Messung Schläfer, Faraday-Waage) mit den Werten der A_2BTiCl_6 -Verbindungen ergibt, daß die Ergebnisse aus beiden Methoden recht gut übereinstimmen.

5. Mössbauer- und IR-Untersuchungen

Die IR-Spektren der Ü-III-Verbindungen wurden in Form von Nujol-Verreibungen zwischen CsJ-Platten in einem Bereich von 200 bis 1500cm^{-1} mit einem IR-Gerät der Firma Perkin-Elmer aufgenommen.

Die Messung der Mössbauerspektren erfolgte mit einer Fe^{57} -Quelle gegen Pd als Standard. An dieser Stelle möchte ich Herrn Dr. J. Pebler für die Aufnahme und Auswertung der Spektren danken.

VIII ANHANG: ENERGIEMATRIZEN VON d^4 -KATIONEN IN TETRAGONAL UND TRIGONAL DEFORMIERTER OKTAEDRISCHER KOORDINATION

1. Diskussion der axialen LF-Parameter

1.1. Tetragonale Verzerrungsparameter

Die von Perumareddi benutzten Kristallfeld-Parameter Ds und Dt sind wie folgt definiert:

$Ds, Dt > 0$ für eine tetragonale Stauchung der Einzeloktaeder

$Ds, Dt < 0$ für eine tetragonale Weitung der Einzeloktaeder

Für die eigenen Rechnungen wurden diese Parameter sowie $10Dq$ in die Größen δ_1, δ_2 und Δ umgerechnet, da Dt nicht den Schwerpunktsatz erfüllt und somit $10Dq$ nicht mit den Ligandenfeldstärken kubischer d^n -Systeme vergleichbar ist [137]. Es ergeben sich folgende Beziehungen:

$$\begin{aligned} 10Dq &= \Delta - 35/6 Dt \\ \left. \begin{aligned} -Ds &= 1/7(4\delta_1 + 3\delta_2) \\ -Dt &= 12/35(\delta_1 - \delta_2) \end{aligned} \right\} \text{für Weitung} \\ &+Ds, Dt \text{ für Stauchung} \end{aligned}$$

Die umgerechneten, tetragonalen Energiematrizen von Perumareddi der d^2, d^3 und d^4 -Kationen sind für den Fall einer tetragonalen Weitung in Kapitel 2.1. angegeben.

Im Falle einer tetragonalen Stauchung werden die Parameter δ_1 und δ_2 negativ eingesetzt.

2. Trigonale Verzerrungsparameter

Die trigonalen Parameter $D\sigma$ und $D\tau$ sind in den Energiematrizen von Perumareddi so definiert, daß für $D\sigma, D\tau > 0$ eine Weitung und für $D\sigma, D\tau < 0$ eine Stauchung der Einzeloktaeder anzunehmen ist. Diese Parameter sowie die Ligandenfeldstärke $10Dq$ erfüllen nicht den Schwerpunktsatz.

Die trigonalen Parameter K und K' von Tanabe und Sugano [138] korrelieren sich wie folgt mit $D\sigma$ und $D\tau$:

$$\begin{aligned} -K &= D\sigma + 20/9 D\tau \\ K' &= \sqrt{2}(D\sigma - 5/3 D\tau) \end{aligned}$$

Für $D\sigma, D\tau > 0$ resultiert eine trigonale Weitung und für $D\sigma, D\tau < 0$ eine trigonale Stauchung.
Nach Runciman und Pryce [47] gilt:

$$v = 3D\sigma + 20/3 D\tau$$

$$v' = \sqrt{2}(D\sigma - 5/3 D\tau)$$

Für $D\sigma, D\tau > 0$ ergibt sich eine Weitung, während $D\sigma, D\tau < 0$ eine Stauchung zur Folge hat.

Die Parameter v und v' erfüllen den Schwerpunktsatz, während die von Perumareddi verwendete Ligandenfeldstärke 10 mit Δ wie folgt verknüpft ist:

$$\Delta = 10Dq - 35/9 D\tau.$$

Die einzelnen Energiematrizen befinden sich in Kapitel 2.2.

2. d^2 -, d^3 - und d^4 -Energiematrizen und ihre Diagonalisierung

2.1. Tetragonale Energiematrizen

d^2 -Systeme ohne Spin-Bahn-Kopplung, nur Triplett-Terme

$${}^3B_{2g}(t_{2g}^1 e_g^1) \equiv 0,2\Delta - 2(\delta_1 - \delta_2) - 8 B$$

$${}^3B_{1g}(e_g^2) \equiv 1,2\Delta - 8 B$$

$${}^3A_{2g}(t_{2g}^2)$$

$${}^3B_{2g}(t_{2g}^1 e_g^1)$$

$$-0,8\Delta - 2\delta_2 - 5 B$$

$$-6 B$$

$$0,2\Delta + 2(\delta_1 + \delta_2) + 4 B$$

$${}^3A_{1g}(t_{2g}^2)$$

$${}^3B_{1g}(t_{2g}^1 e_g^1)$$

$${}^3E_g(t_{2g}^1 e_g^1)$$

$$-0,8\Delta + \delta_2 - 5 B$$

$$0$$

$$-6 B$$

$$0,2\Delta + (\delta_1 - \delta_2) - 8 B$$

$$-\sqrt{3}\delta_1$$

$$0,2\Delta - (\delta_1 + \delta_2) + 1$$

d^3 -Systeme ohne Spin-Bahn-Kopplung, nur Quartett-Terme

$${}^4B_{1g} \equiv 0$$

$${}^4B_{2g} \equiv \Delta + 2(\delta_1 - \delta_2)$$

${}^4_{aA_{2g}}$	${}^4_{bA_{2g}}$	
$\Delta - 2(\delta_1 + \delta_2) + 12 B$	$6 B$	
	$2\Delta + 2\delta_2 + 3 B$	
${}^4_{aEg}$	${}^4_{bEg}$	${}^4_{cEg}$
$\Delta - (\delta_1 - \delta_2) - \sqrt{3}\delta_1$		0
	$\Delta + (\delta_1 + \delta_2) + 12 B$	$6 B$
		$2\Delta - \delta_2 + 3 B$

d^4 -Systeme ohne Spin-Bahn-Kopplung, Triplett-Terme

Die Diagonalenergien sind auf den ${}^5B_{1g}$ als energetischen Nullpunkt bezogen.

${}^3A_{1g} \rightarrow (4 \times 4)$ -Matrix

${}^3A_{1g}$	3Eg	3Eg	3Eg
$9B + 4C + 2\delta_1$	0	$+2\delta_1$	0
	$8B + 4C + 4\delta_1$	$-4B$	0
		$11B + 4C + 2\delta_1$	$-3\sqrt{2}B$
			$\Delta + 10B + 4C$ $+ 2\delta_1 - 2\delta_2$

${}^3B_{1g} \rightarrow (5 \times 5)$ -Matrix

${}^3A_{2g}$	${}^3A_{2g}$	3Eg	3Eg	3Eg
$13B + 4C$ $+ 2\delta_1$	$-12B$	0	$2\delta_1$	0
	$19B + 7C$ $+ \Delta + 2\delta_1$	0	0	$-2\sqrt{2}\delta_2$
		$8B + 4C$	$-4B$	0
			$11B + 4C$ $+ 2\delta_1$	$-3\sqrt{2}B$
				$\Delta + 10B$ $+ 4C + 2\delta_1$ $+ 2\delta_2$

$${}^3B_2 \longrightarrow (5 \times 5) \text{-Matrix}$$

${}^3T_{2g}$	${}^3T_{2g}$	${}^3T_{2g}$	${}^3T_{2g}$
$12B + 4C + 4d_1$	$-5\sqrt{3}B$	$\sqrt{6}B$	$\sqrt{3}B$
$16B + 6C$	$-3\sqrt{2}B$	$3B$	$\sqrt{2}(3B + C)$
$8B + 4C + \Delta + 2d_1$	$-2d_2$	$-2\sqrt{2}B$	$-6B$
		$12B + 4C + \Delta + 2d_1$	$3\sqrt{2}B$
		$-2d_2$	$13B + 5C + 2\Delta + 3d_1 + 3d_2$

$${}^3A_{2g} \longrightarrow (7 \times 7) \text{-Matrix (alle aus } {}^3T_{1g})$$

$6B + 5C - \Delta + 2d_1 + 2d_2$	$\sqrt{6}B$	$3\sqrt{2}B$	$-\sqrt{2}(2B + C)$	$2\sqrt{2}B$	0	0
$10B + 4C$	$5\sqrt{3}B$	$\sqrt{3}B$	$-\sqrt{3}B$	$3B$	$\sqrt{6}B$	
$18B + 6C + 4d_1$	$-3B$	$-3B$	$-3B$	$5\sqrt{3}B$	$\sqrt{2}(B + C)$	
$20B + 6C + \Delta + 2d_1 - 2d_2$	0				$3\sqrt{2}B$	
$12B + 4C + \Delta + 2d_1 - 2d_2$	$-2\sqrt{3}B$	$-3\sqrt{2}B$				
$10B + 4C + \Delta + 2d_1 - 2d_2$	$\sqrt{6}B$					

${}^3E \rightarrow (12 \times 12) \text{-Matrix}$

${}^3T_{1g}$	${}^3T_{1g}$	${}^3T_{1g}$	${}^3T_{1g}$	${}^3T_{1g}$	${}^3T_{1g}$	${}^3T_{2g}$	${}^3T_{2g}$	${}^3T_{2g}$	${}^3T_{2g}$	${}^3T_{2g}$
$-\Delta + 6B + 5C + 2\delta_1 - \delta_2$	$\sqrt{6}B$	$3\sqrt{12}B$	$-\sqrt{12}(2B+C)2\sqrt{12}B$	0	0	0	0	0	0	0
$10B + 4C + 3\delta_1$	$5\sqrt{3}B$	$\sqrt{3}B$	$-\sqrt{3}B$	$3B$	$\sqrt{6}B$	$-\sqrt{3}\delta_1$	$3\delta_2$	0	0	0
$18B + 6C + \delta_1$	$-3B$	$-3B$	$5\sqrt{3}B$	$-\sqrt{12}(B+C)$	$-3\delta_2$	$-\sqrt{3}\delta_1$	0	0	0	0
$20B + 6C + \Delta + 2\delta_1 + \delta_2$	$-10B - 2\delta_1$	0	$3\sqrt{12}B$	0	0	0	$-2\sqrt{3}\delta_1$	0	0	0
$12B + 4C + \Delta + 2\delta_1 + \delta_2$	$-2\sqrt{3}B - 3\sqrt{12}B$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$10B + 4C + \Delta + 2\delta_1 + \delta_2$	$\sqrt{6}B$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$5B + 5C + 2\Delta + 3/2\delta_1 - \delta_2/2$	0	0	0	0	0	0	0	0	$-\sqrt{3}\delta_1$	
$12B + 4C + \delta_1$	$-5\sqrt{3}B$	$\sqrt{6}B$	$-\sqrt{3}B$	$\sqrt{6}B$						
$16B + 6C + 3\delta_1$	$-3\sqrt{12}B$	$3B$	$-\sqrt{12}B$	$-6B$						
$8B + 4C + \Delta + 2\delta_1 + \delta_2$	$-2\sqrt{12}B$	$-6B$								
$12B + 4C + \Delta + 2\delta_1 + \delta_2$	$3\sqrt{12}B$									
$13B + 5C + 2\Delta + 3/2\delta_1 - 3/2\delta_2$										

2.2. Trigonale Energiematrizen

d²-Systeme

Es wurden die von Perumareddi publizierten Energiematrizen für die Triplett-Terme mit $J = 0$ benutzt. Die Parameter $D\sigma$ und $D\tau$ wurden nach der Rechnung in v und v' umgerechnet, während die Größe $10Dq$ entsprechend $10Dq = \Delta + 35/9 D\tau$ eingegeben wurde. Auf eine vollständige Angabe der Matrizen wird verzichtet und auf die Original-Literatur verwiesen [5].

d³-Systeme

Nur Quartett-Terme ohne Spin-Bahn-Kopplung. Die Rechnung erfolgte mit den Parametern $D\sigma$, $D\tau$ und $10Dq$, während zur Vereinfachung die in v - und v' -Parameter umgerechneten Energiematrizen angegeben werden:

$$\begin{array}{ccc}
 {}^4A_{1g}(t_{2g}^2 e_g^1) & = & \Delta + 1/3v \\
 {}^4aA_{2g}(t_{2g}^3) & {}^4bA_{2g}(t_{2g}^2 e_g^1) & {}^4cA_{2g}(t_{2g}^1 e_g^1) \\
 \hline
 \begin{array}{ccc}
 0 & 2/\sqrt{2}v' & 0 \\
 \Delta + 1/3v + 12 B & & 6 B + 2/\sqrt{2}v' \\
 & & 2\Delta + 2/3v + 3 B
 \end{array} \\
 {}^4aEg(t_{2g}^2 e_g^1) & {}^4bEg(t_{2g}^2 e_g^1) & {}^4cEg(t_{2g}^1 e_g^2) \\
 \hline
 \begin{array}{ccc}
 \Delta - 1/6v & -1/2v & -1/\sqrt{2}v' \\
 & \Delta - 1/6v + 12 B & 6 B - 1/\sqrt{2}v' \\
 & & 2\Delta - 1/3v + 3 B
 \end{array}
 \end{array}$$

Die Diagonalisierung aller Energiematrizen erfolgte mit einem Eigenwertprogramm, in das die Größen Δ und B sowie $X = \delta_1/\delta_2$ bzw. $D\sigma/D\tau$ als konstante Parameter eingegeben wurden. Die Größen δ_1 bzw. $D\sigma$ wurden variiert, während δ_2 und $D\tau$ über das X -Verhältnis zugänglich waren.

An dieser Stelle habe ich Herrn Dr. V. Propach für die Erstellung der Unterprogramme zur Auswertung der Energiematrizen sehr zu danken.

TURVERZEICHNIS

- iebel, C., Propach, V., Reinen, D.; Z. Naturforsch. im Druck
y, P., Gregson, A.K., Leech, D.H.; Solid State Comm.,
1. 15, S. 313 (1974)
- ppworth, M.A., Jack, K.H.; Acta Cryst., 10, S. 345 (1957)
- assa, W.; Z. f. Anorg. u. allg. Chemie, 415, S. 254 (1975)
- Schnering, H.G.; zitiert in Grundzüge Anorg. Kristall-
hemie, Krebs (1968) S. 245
- emm, W. et al.; Z. anorg. u. allg. Chemie, 253, S. 218
(1947)
- Carley, R.E. et al.; Inorg. Chem., 3, S. 50 (1964)
- rosin, B., Narath, A.; J. Chem. Phys., 40, S. 1958
- oster, N.; Z. f. Kristallogr., 74, S. 363 (1928)
- essel, G.J., Ido, D.J.; Acta Cryst., 10, S. 466 (1957)
- illiant, R., Wentworth, R.A.D.; Inorg. Chem., 7(8), S. 1606
(1968)
- nsberg, A.P., Robin, M.B.; Inorg. Chem., 2, S. 817 (1963)
- oldschmidt, V.M.; Skriften utgit av Vidensk. Akad., Oslo,
26 (1), Nr.2
- annon, R.D., Prewitt, C. ; Acta Cryst., B25, S. 925 (1969)
- rrs, L.R. et al.; Inorg. Chem., 9(7), S. 1771 (1970)
- emm, K.W.; Dissertation, Tübingen (1971)
- tfeld, W., Fay, R., Pflugger, C.E.; JACS, 85, S. 265 (1963)
- chards, Gregory; J. of Phys. Chem. 69, S. 239 (1965)
- slow, B., Rundle, R.; J. of Phys. Chem., 61, S. 490 (1957)
- lasse, G.; Proefschrift, Uni Leiden (1964)
- reinen, D.; Structure a. Bonding, Vol.7, S. 114 (Springer-
verlag)
- egele, R.; Dissertation, Marburg 1974
- ppe, R., Alter, E.; Z. f. Anorg. u. allg. Chemie, 407,
305 (1974)
- ppe, R., Alter, E.; Z. f. Anorg. u. allg. Chemie S. 313 (1974)
- ppe, R., Alter, E.; Z. f. Anorg. u. allg. Chemie, 403, S. 127 (1974)
- itz, Griffith, Stefaniak, Tobias; Z. Naturforsch., 25b,
1087 (1970)
- egel, S.; Acta Cryst., 2, S. 684 (1956)
- ck, K.H., Gutman, V.; Acta Cryst., 4, S. 246 (1951)
- ox, K., Mitchell, D.W.; J. Inorg.Nucl. Chem., 21, S. 253 (1961)
- itland, R.; Proc. Chem. Soc. (London), S. 232 (1957)

- 30) Verscharen, W.; Diplomarbeit, Marburg 1975
- 31) Hepworth, M.A., Peacock, R.D., Westland G.J.; Acta Cryst., 10, S. 63 (1957)
- 32) Knox, K.; Acta Cryst., 26, A 45 (1963)
- 33) Babel, D., Haegele, R.; Kurzvortrag Chem.-Doz. Tagung
- 34) Haegele, R., Verscharen, W., Babel, D.; Z. Naturforsch., 30b, S.
- 35) Babel, D.; Z. Anorg. Allg. Chem., 369, S. 117 (1969)
- 36) Machin, D.J., Murray, K.S.; J. Chem. Soc. (A), S. 1498 (1967)
- 37) Schläfer, L., Lenz, W., Staab, J.; Z. f. Phys. Chem. Neue Folge, 62, S. 290 (1968)
- 38) Omaly, Batail, Grandjean; Acta Cryst., B32, S. 2106 (1967)
- 39) Weißenhorn, F.J.; Dissertation Tübingen 1972
- 40) Knoke, G.; Diplomarbeit, Marburg 1975
- 41) Babel, D.; Z. f. Naturforsch., 23a, S. 1417 (1965)
- 42) Heger, Geller, Babel, D.; Solid State Comm., 9, S. 335 (1971)
- 43) Wall, F.; Dissertation Tübingen 1971
- 44) Babel, D. et al.; Z. f. Naturforsch., 29b, S. 139 (1972)
- 45) Van Vleck, J.H.; J. Chem. Phys., 7, S. 61 (1939)
- 46) Jahn, H.A., Teller, E.; Proc. Roy. Soc. (London), S. 220, Ser. A 161 (1937)
- 47) Pryce, M.L., Runciman, W.A.; Discuss. Faraday Soc., 26, S. 34 (1958)
- 48) Clark, H.C.; J. Chem. Soc. (A), S. 417 (1964)
- 49) Fowles, G.A.W., Russ, D.; J. Chem. Soc. (A), S. 517 (1967)
- 50) Horner, S.H., Bedon, H.D., Tyree, S.Y.; Inorg. Chem., 3, S. 647 (1964)
- 51) Schläfer, L.; Spectrochimica Acta, 23 A, S. 1409 (1967)
- 52) Tanabe, Y., Sugano, S.; J. Phys. Soc. Japan, 9, S. 753, 766 (1950)
- 53) Koenig, E.; Structure a. Bonding (Springer Verlag), Vol. 9, S. 183 (1971)
- 54) Perumareddi, J.R.; J. of Phys. Chem., 76(23), S. 3401 (1972)
- 55) Perumareddi, J.R.; Z. f. Naturforsch., 27a(12), S. 1820 (1972)
- 56) Kähler, P.; Diplomarbeit, Marburg 1974
- 57) Ballhausen, C.J., Winther, F.; Acta Chem. Scand., 13, S. 1729 (1959)
- 58) Allen, G.C., Warren, K.D.; Structure a. Bonding (Springer Verlag), Vol. 9, S. 67 (1971)
- 59) Hoppe, R., Alter, E.; Z. f. Anorg. u. Allg. Chem., 412, S. 110 (1975)
- 60) Clark, H.C., Sadana, Y.N.; Can. J. Chem., 42, S. 50 (1964)
- 61) Jorgensen, C.K.; Progr. Inorg. Chem., 4, S. 73 (1962)

- 62) Perumareddi, J.R.; J. of Phys. Chem., 71(10), S. 3144 (1967)
- 63) Ferguson, J. et al.; J. Chem. Phys., 39, S. 890 (1963)
- 64) Smith, P.W., Wedd, A.G.; J. Chem. Soc. (A), S. 2448 (1970)
- 65) Hatfield, W., Fay, R., Pfluger, C.; J. Am. Chem. Soc., 85, (1963), S. 265
- 66) Jorgensen, C.K.; Abs. Spectra and Chem. Bonding in Complexes (1962)
- 67) Schläfer, H.L. et al.; Inorg. Chem., 6, S. 1528 (1967)
- 68) Ferguson, J., Wood, D.L., Knox, K.; J. Chem. Phys., 39, S. 890 (1963)
- 69) Viebahn, W., Rüdorff, W., Häusler, R.; Chimia, 23, S. 503 (1969)
- 70) Allen, G.C., Warren, K.D.; Structure a. Bonding (Springer Verlag), Vol. 19, S. 144 (1974)
- 71) Hartmann, H., Schmidt, H.; Z. Phys. Chem. (Ffm), 11, S. 234 (1957)
- 72) Saillant, R., Wentworth, R.A.D.; Inorg. Chem., 8(6), S. 1226 (1969)
- 73) Grey, I.E., Smith, P.W.; Austr. J. Chem., 22, S. 121 (1969)
- 74) Jorgensen, C.K., Horner, S.M., Hatfield, W.E., Tyree, S.Y.; Intern. Quantum Chem., 17, S. 25 (1967)
- 75) Allen, G.C., Warren, K.D.; Structure a. Bonding (Springer Verlag), Vol. 19, S. 110 (1974)
- 76) Moore, C.E.; Nat. Bur. of Stand., Atomic Energy Levels, Vol. II (1952)
- 77) Balt, S.; Recueil Trav. Chim., 86, S. 1025 (1967)
- 78) Trees, R.E.; Phys. Rev., 84, S. 1089 (1951)
- 79) Trees, R.E.; Phys. Rev., 83, S. 756 (1951)
- 80) Balt, S., Verwey, J.; Spectrochimica Acta (A), 23, S. 2069 (1967)
- 81) Kato, A. et al.; Bull. of Chem. Soc. Japan, 41(9), S. 2220 (1968)
- 82) Gill, N.S.; J. Chem. Soc., S. 3512 (1961)
- 83) Balt, S.; Mol. Phys., 14, S. 233 (1968)
- 84) Hathaway, B.J., Holah, D.G.; J. Chem. Soc. (1964), S. 2408
- 85) Vala, M.T., Mc Carthy, P.J.; Spectrochimica Acta, 26 A, S. 2183 (1970)
- 86) Ferguson, J.; Progress in Inorg. Chem., 12, S. 245 (1970)
- 87) Allen, G.C., Warren, K.D.; Structure a. Bonding (Springer Verlag), Vol. 9, S. 77 (1971)
- 88) Klemm, W., Brand, W., Hoppe, R.; Z. Anorg. u. Allg. Chem., 308, S. 179 (1961)

- 89) Cotton, F.A., Meyers, M.D.; J. Am. Chem. Soc., 82, S. 5023 (1960)
- 90) Alter, E.; Dissertation, Gießen 1973
- 91) Abragam, A., Bleaney, B.; Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions, Clarendon Press Oxford, S. 417 (1970)
- 92) Bolton, J.R., Wertz, J.E.; Electron Spin Resonance, Mc Graw-Hill (1972)
- 93) Watanabe, T., Fujiwara, S.; J. of Magn. Res., 2, S. 103 (1970)
- 94) Stevens, K.W.H.; Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A 219, S. 542 (1953)
- 95) Gerloch, M., Miller, J.R.; Progr. Inorg. Chem., 10, S. 1 (1968)
- 96) West, P.A. et al.; Can. J. of Chem., 53, S. 1593 (1975)
- 97) Wertz, J.E., Davis, J.J.; J. of Magn. Res., 1, S. 500 (1969)
- 98) Joyce, R.R., Richards, P.L.; Phys. Rev., 179, S. 375 (1969)
- 99) Ham, F.S.; Phys. Rev. Lett., 7, S. 242 (1961)
- 100) Mc Farlane, R.M., Wong, J.Y.; Phys. Rev., Vol. 166(2), S. 250 (1968)
- 101) Van Vleck, J.H.; J. Chem. Phys., 7, S. 61 (1939)
- 102) Figgis, B.N.; Trans. Faraday Soc., 57, S. 198 (1961)
- 103) Chakravarty, A.S.; Proc. Phys. Soc., 74, S. 711 (1959)
- 104) Mc Farlane, M.R.; J. of Chem. Phys., 40(2), S. 373 (1963)
- 105) Abragam, A., Bleaney, B.; Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions, S. 428 (1970)
- 106) Hush, N.S., Hobbs, J.R.; Progr. Inorg. Chem., 10, S. 279 (1968)
- 107) Siegel, I.; Phys. Rev., 134, A 193 (1964)
- 108) Figgis, B.N., Lewis, J., Mabbs, F.E., Webb, G.A.; J. Chem. Soc. (A), S. 1411 (1966)
- 109) Stout, E.W., Garrett, B.B.; Inorg. Chem., 12(11), S. 2567 (1973)
- 110) Griffith, Owen, Ward; Proc. Roy. Soc., A 219, S. 5526
- 111) Fritz, Griffith et al.; Z. Naturforsch., 25b, S. 1087 (1970)
- 112) Perumareddi, J.R.; J. of Phys. Chem., 78(26), S. 2578 (1974)
- 113) Hoppe, R.; Z. Anorg. u. Allg. Chem., 376, S. 268 (1970)
- 114) Hoppe, R.; Z. Anorg. u. Allg. Chem., 391, S. 117 (1972)
- 115) Sears, D.R.; Ph. D. Thesis, Cornell University (1958)
- 116) Allen, G.C., Warren, K.D.; Structure and Bonding (Springer Verlag), Vol 9, S. 104 (1971)
- 117) Oelkrug, D.; Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 70, S. 736 (1966)
- 118) Balz, D., Plieth, K.; Z. f. Elektrochem., 59(6), S. 546 (1955)

- 119) Siegel, S., Gebert, E.; Acta Cryst., 17, S. 790 (1964)
- 120) Seifert, H.J., Klatyk, h.; Z. f. Anorg. u. Allg. Chem., 334, S. 113 (1964)
- 121) Cameron, T.S., personal comm., zitiert bei Day, P. et al.; Phys. Rev. Lett., 30(1), S. 19 (1973)
- 122) Friebel, C., Reinen, D.; Z. f. Anorg. u. Allg. Chem., 407, S. 193 (1974)
- 123) Haegele, R., Babel, D.; Z. f. Anorg. u. Allg. Chem., 409, S. 11 (1974)
- 124) Mc Pherson, T.J. et al.; J. of Chem. Phys., 57(9), S. 3771 (1972)
- 125) Mc Pherson, T.J. et al.; Inorg. Chem., 14(12), S. 3079 (1975)
- 126) Brandenberger, E.; Experienta, 3, S. 149 (1947)
- 127) Tracy, W.J., Gregory, N.W., Lingafelter, E.C.; Acta Cryst., 14, S. 927 (1961)
- 128) Condon, E.U., Shortley, G.H.; The Theory of Atomic Spectra (New York, 1953), S. 177
- 129) Fackler, J.P., Holah, D.G.; Inorg. Chem., 4(7), S. 955 (1965)
- 130) Larkworthy, L.F., Trigg, J.K., Yavari, A.; J. C. S. Dalton S. 1879 (1975)
- 131) Day, P., Gregson, A.K., Leech, D.H.; Phys. Rev. Lett., 30(1), S. 19 (1973)
- 132) Hutchings, M.T., Gregson, A.K., Day, P., Leech, D.H.; Solid State Comm., Vol. 15, S. 313 (1974)
- 133) Leech, J.H., Machin, D.J.; J. C. S. Dalton, S. 1609 (1975)
- 134) Leech, J.H., Machin, D.J.; J. C. S. Chem. Comm., S. 866 (1974)
- 135) Brehler, B.; Z. f. Kristallogr., 109, S. 68 (1957)
- 136) Reinen, D., Grefer, J.; Z. Naturforsch., 28a, S. 1185 (1973)
- 137) Reinen, D.; Z. Naturforsch., 23a, S. 521 (1968)
- 138) Sugano, S., Tanabe, Y.; J. Phys. Soc. Japan, 13, S. 880 (1958)

LEBENS LAUF

Ich wurde am 30. Oktober 1946 als Sohn des Arbeiters Franz Köhler und dessen Ehefrau Anni, geb. Pomplun, in Bad Schwalbach geboren.

Von 1953 bis 1957 besuchte ich die Grundschule in Hohenstein/Ts und wechselte 1957 zur Realschule in Bad Schwalbach über, die ich 1963 mit der Mittleren Reife beendete. Von 1963 bis 1966 besuchte ich den mathematisch naturwissenschaftlichen Zweig des Gutenberggymnasiums in Wiesbaden und bestand am 15. Februar 1966 die Reifeprüfung.

Nach einer zweijährigen Dienstzeit bei der Bundeswehr (1966 - 1968), begann ich am 15. April 1968 mit dem Chemiestudium an der Philippsuniversität in Marburg/Lahn. Im Mai 1970 bestand ich die Diplomchemiker-Vorprüfung und im Dezember 1972 die Diplomchemiker-Hauptprüfung. Die Diplomarbeit fertigte ich von Februar 1973 bis Februar 1974 unter Leitung von Prof. Dr. D. Reinen an. Die vorliegende Doktorarbeit wurde ebenfalls von Prof. Dr. D. Reinen von März 1973 bis Oktober 1976 betreut.

Von Mai 1974 bis Mai 1976 war ich Inhaber eines Promotionstipendiums des Landes Hessen und bin seit Ende Juni 1976 als wissenschaftlich Bediensteter im Fachbereich Chemie beschäftigt.

Peter Köhler

Marburg im Oktober 1976

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren:

Allmann, Babel, Berndt, Dehnicke, Dimroth, Elschenbroich,
Försterling, E. Hildenbrand, R.W. Hoffmann, Kuhn, Lorberth,
Mahr, Nöth, Perst, Reichardt, Reinen, Ringsdorf, G. Schmid,
A. Schweig, Seelig, Stork, Stuke, Walcher.

